SOCIETATEA DE ȘTIINȚE
FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

REVISTA DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

ANUL XXIV MARTIE 1987

S f3

Scanned with OKEN Scanner

REVISTA DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
VOLUMUL XXIV nr. 3/1987

SUMAR

		Pag.
1.	Geneza conceptului moleculă de prof. *Ghinea Tudor*, București	81
2.	Aspecte termodinamice și cinetice ale reacțiilor compușilor organici de prof. *Cojocaru Lia*, București	86
3.	O deducere simplificată a formulei fundamentale a gazului ideal obținută prin modelarea gazului de prof. *Drăghici Liliana*, București	92
4.	Pentru cercuri de fizică: I. Curbele echipotențiale de elev *Golumbovici Cristian*, prof. *Viertu Constantin*, București. II. Dispozitiv electronic de vizualizare a curbelor de variație a temperaturii în stările metastabile utilizînd modelarea electroanalogică a procesului de solidificare de asist. ing. *Dănilă Radu*, prof. *Luchian Dorina*, Iași	99
5.	Pentru cercuri de chimie: Obținerea în laborator a unor compuși macromoleculari de prof. *Volinea Ana*, Iași	104
6.	Determinarea tensiunilor electromotoare și a potențialelor de electrod din date termodinamice de lect. dr. *Voiculescu V.*, Craiova	106
7.	Aplicații ale combinatoricii în chimie (III) de prof. *Ghiuru Ion*, Pătîrlagele	110
8.	Generalizarea ca noțiune și metodă în rezolvarea problemelor de chimie cu amestecuri (II) de ing. *Vasile Daniela*, Ploiești	113
9.	Probleme propuse pentru gimnaziu (G: 6001—6033)	115
10.	Probleme propuse pentru liceu (L: 7853—7877)	119
11.	Supliment al Revistei de fizică și chimie	

ANUL XXIV 3 MARTIE

COMITETUL DE REDACȚIE

Prof. dr. doc. *Victor Sahini*, membru corespondent al Academiei R.S.R.; conf. dr. *Constantin Albu*; Cercetător dr *Octav Gheorghiu*; lector dr. *Nicolae Gherbanovschi*; lector dr. *Ioan Druică-Zeletin*; prof. *Alexandru Burcin*; prof. *Iunian Chelu*; prof. *Cornelia Gheorghiu*; prof. *Dumitru Manda*; prof. *Rodica Nicolaiciuc*; prof. *Lidia Panaiotu*; prof. *Sanda Teodorescu*; redactor principal chimie *Petruța Miu*; redactor principal fizică *Veronica Popa*

REDACȚIA: Schitu Măgureanu 1 Tel. 14 75 08 — București Sect. 5

Articolele, recenziile, problemele propuse sau rezolvate, corespondența privitoare la activitatea de fizică și chimie din școli, precum și orice material informativ, care ar putea interesa redacția noastră, se vor trimite pe adresa de mai sus.

Scanned with OKEN Scanner

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

PUBLICAŢIE LUNARĂ

Anul XXIV, nr. 3 martie 1987

GENEZA CONCEPTULUI MOLECULĂ

În cele mai vechi timpuri, oamenii cercetau obiectele care-i înconjurau numai pe calea directă a simţurilor. Corpurile din natură li se păreau nesfîrşite ca varietate şi continue în alcătuirea lor; orice obiect, orice material trebuia să fie divizibil dincolo de orice limită! Dar de îndată ce au reuşit să coreleze cunoştinţele dobîndite prin intermediul simţurilor, ei au găsit şi asemănări între materiale. Posibil ca de aici să se fi născut ideea : materialele sînt constituite, totuşi, din materiale (substanţe) mai puţine la număr, de o natură elementară care nu pot fi divizate la infinit.

Leucip (sec. V. î. e. n.) şi elevul său Democrit (cca 460—370 î. e. n.) au dezvoltat ipoteza după care divizibilitatea materiei este limitată la părticele elementare, insecabile şi inalterabile, pe care le-au numit *atomi* (a — fără, tom — tăiere). Posibil ca atomiştii antici să fi fost preocupaţi şi de găsirea celei mai mici părticele de materie care mai păstrează proprietăţile substanţei din care provine. Astfel Democrit a consierat că atomii se unesc şi formează grupuri care au trei calităţi ce pot fi evidenţiate;

1) „rism" care exprimă „figura specifică" a atomului ce intră în combinaţie;

2) „diateză" — ordinea în care sînt dispuşi atomii în combinaţie;

3) „tropul" — poziţia variată pe care o poate ocupa un atom sau altul

Ideile lui Democrit au fost dezvoltate de poetul Epicur (342—270 î. e. n.) în opera Perphyseos („Despre natură") şi de către celebrul poet latin Titus Lucreţius Carus (cca. 99—55 î. e. n.) în poemul De rerum natura* („Despre natura lucrurilor") — deşi neterminat reprezintă cea mai sistematică şi mai completă prezentare a atomismului antic.

Lucreţius explică diversitatea corpurilor din natură prin capacitatea atomilor de a intra în cele mai variate combinaţii datorită deviaţiei** (numită „clinamen") acestora de la traiectoria rectilinie în timpul mişcării de sus în jos („declinatio atomorum a via recta" — devierea atomilor de la direcţia dreaptă).

Opera lui Lucreţius încheie o epocă glorioasă a atomismului. Începînd cu era noastră timp de multe secole, concepţia atomică despre materie este scoasă din circulaţie.

Istoricii chimiei consideră că reintroducerea atomilor în ştiinţă se datoreşte în special chimiştilor preocupaţi de determinări cantitative, începînd din Renaştere. Astfel chimistul Daniel Sennert (1572—1637) arată în lucrările sale că atomii îşi păstrează individualitatea

---

* În cele şase cărţi ale poemului De rerum natura, Lucreţius expune filozofia la Epicur în vers hexametru dactilic: natura şi mişcarea atomilor, combinaţiilor lor (I, II) spiritul şi sufletul (III). teoria cunoaşterii (IV), evoluţia lumii şi a omului (V), meteorologia (VI).

În acest poem se redau idei şi din operele lui Xenophanes, Parmenides, Empedocles. După toate probabilităţile, poemul a fost editat de Cicero.

** Această particularitate a atomisticii lui Epicur a fost sesizată pentru prima oară de Marx (în teza sa de doctorat) fiind preocupat de înţelegerea dialectică a mişcării.

Devierea atomilor de la traiectoria rectilinie reprezintă o „necesitate internă" (sau mişcare interioară) proprie atomilor şi formează o unitate cu „necesitatea exterioară" (sau mişcare exterioară) — ipoteza dezordinii totale („vîrtejuri de atomi" — Democrit). După Democrit, mişcarea haotică a atomilor este expresia unei necesităţi exterioare deoarece atomii care se mişcă dezordonat nu pot să-şi schimbe în mod arbitrar direcţia, adică în mod independent. În mişcarea lor, ciocnirea atomilor este la fel de necesară ca şi intersecţia dreptelor, aflate în număr infinit şi cu direcţii diferite.

Scanned with OKEN Scanner

chiar după ce au intrat în reacții chimice. El amintește și de complexe de atomi care vor fi numite *molecule* (alintarea cuvîntului latin „moles" care înseamnă elemente de construcție din piatră sau lat. „molecula" — grămăjoară) de filozoful francez Pierre Gassendi* (1592—1655).

Lucrările lui Gassendi au influențat puternic pe fizicianul, chimistul și filozoful irlandez Robert Boyle** (1627—1691).

Prin experiențe și raționamente, Boyle a ajuns la concluzia : toate substanțele, aflate în cele trei stări de agregare (solidă, lichidă și gazoasă) sînt alcătuite din cele mai mici particule — corpusculi — care se atașează unul de altul în mod mecanic, adică sînt legați între ei cu ajutorul unor mici cîrlige, crestături etc. El a explicat presiunea gazelor ca rezultat al ciocnirilor corpusculilor (moleculelor) de pereții vasului în care se găsesc. În această perioadă (atomistică mecanică) se atribuiau atomilor proprietăți pur mecanice și toate interacțiunile dintre atomi erau explicate numai cu ajutorul legilor mecanicii.

La cercetarea atentă a proceselor chimice și calorice rămîneau totuși de neînțeles de ce au loc interacțiuni între substanțe. După părerea (1700) medicului german Ernest Sthal (1660—1734) trebuie să existe o anumită substanță, numită „flogiston" (de la cuvîntul grec ce însemna „a aprinde") fără greutate, miros și culoare, care să fie cauza legăturii dintre corpusculi și a interacțiunii chimice a substanțelor.

Prin aceasta se permitea ca transformările substanțelor, observate de chimiști, să fie privite, pentru prima oară, dintr-un punct de vedere unic.

Prin teoria flogistonului chimia s-a eliberat de alchimie*** (termenul s-a format prin adăugarea prefixului „al", de către arabi, la denumirea egipteană „kimia").

Sub presiunea noilor date experimentale se scotea în evidență că teoria flogistonului era greșită.

Primul care a pus la îndoială teoria flogistonului a fost marele savant rus Mihail Vasilievici Lomonosov (1711—1765). În opera sa „Despre particulele fizice insensibile ale corpurilor" conchide că materia este constituită din particule materiale foarte mici, pe care le numește „corpusculi" ce sînt „complecși în esența lor" și „nu sînt accesibili în mod nemijlocit observației". Corpusculii se compun din „elemente" (sau „particule fizice insensibile") considerate ca particule simple.

Corpusculii și elementele lui Lomonosov sînt moleculele și atomii reprezentați de chimiștii cu aproape un secol mai tîrziu.

Aceste geniale anticipații științifice ale lui Lomonosov nu au putut fi puse în valoare de cercetarea timpului său.

---

* Prin lucrările lui Gassendi a avut loc renașterea concepției atomice a lui Democrit și Epicur. Gîndirea sa filozofică reprezintă o punte de legătură importantă între gîndirea lui Epicur — ale cărui idei le-a susținut cu tărie — și atomismul științific care a apărut după două secole.

** Etapă în istoria chimiei, premergătoare formării chimiei ca știință bazată pe practici meșteșugărești și concepții filosofico-mistice, moștenite din antichitate.

Alchimiștii Evului mediu au făcut mii de experiențe pentru a găsi „piatra filozofală" — cu ajutorul căreia să poată transforma metalele „comune" în aur și a „elixirului vieții" capabil să vindece toate maladiile omului. Toate încercările lor în acest sens au fost zadarnice. Ei au descoperit 5 elemente chimice : arsenul, stibiul, bismutul, fosforul și zincul — descoperirea ultimului element este puțin controversată ; în Antichitate erau cunoscute 9 elementi chimice : aur, argint, cupru, cositor, plumb, mercur, fier, carbon și sulf. Alchimiștii arabi susțineau că metalele sînt formate din „kibrit" (sulf) sau „zibak" (sulf și mercur) — „Omnia metala ex sulphure et argento vivo constitut". Mai tîrziu, această idee a fost pusă la baza teoriei flogisticului de către Becher și Stahl (Numele de mercur a fost dat de alchimiști după numele zeului Mercur, care era echivalent cu zeul Hermes la egipteni considerat fondatorul chimiei : Hermes Trismegiste) Deși porneau de la premise greșite în experiențele pe care le efectuau, alchimiștii au fost primii care au simțit că elementele se pot — cum se spune azi — transmuta.

*** Boyle a pus bazele chimiei analitice calitative și a definit noțiunile : analiză, acid precipitat, dizolvant. În anul 1661 a dat prima definiție a elementului chimic („orice substanță care nu poate fi descompusă") în cartea sa Chimistul sceptic. A folosit indicatori pentru clasificarea substanțelor în acizi, baze și săruri ; a stabilit deosebirea dintre amestec și combinație : a susținut că două elemente pot fi combinate și apoi extrase din compusul rezultat. Boyle, este primul care aplică în mod temeinic concepția atomică în explicarea fenomenelor fizico-chimice și poate fi considerat ca precursor al chimiei moderne.

Primele ,,dovezi concrete'' despre existența moleculelor și atomilor au apărut în stadiul de dezvoltare al chimiei ca știință experimentală, la sfîrșitul secolului al XVIII-lea.

Una dintre primele etape importante a fost descoperirea legii conservării masei* (Lomonosov, 1741 ; Lavoisier, 1777) în reacțiile chimice. Atomii fiind indestructibili, masele lor nu sînt afectate în reacțiile cimice la care participă. Indivizibilitatea atomilor ne dă posibilitatea să reprezentăm reacțiile chimice prin ecuații.

Deosebit de importantă a fost distincția între elemente și compușii lor.

Prin măsurători sistematice s-a ajuns la concluzia că majoritatea substanțelor sînt compuși formați prin combinarea ,,intimă'' a două sau mai multe substanțe elementare, cum ar fi hidrogenul, oxigenul, metalele etc.

De exemplu, marele chimist francez Antoine Laurent Lavoisier** (1743—1794), considerat fondatorul chimiei moderne, realizează (1783) una dintre marile sale descoperiri : descom-)punerea*** apei pe cale chimică. El a trecut vapori de apă printr-o țeavă de fier (o țeavă de pușcă foarte bine încălzită constatînd că se obține un oxid al fierului (mai precis Fe_3O_4) și un ,,gaz inflamabil'' pe care îl numește hidrogen (hydro — apă și gennao — a produce, producător de apă). În 1783, chimiștii olandezi J.R.Deiman (1743—1808) și Paets von Troostwijk (1756—1897) produc scîntei electrice într-un amestec de hidrogen și oxigen și obțin apă confirmîndu-se și pe această cale compoziția chimică a acesteia.

Lavoisier dovedește cu date științifice falsitatea teoriei flogistice și înlocuiește combustia din teoria flogistică cu oxidarea (valabilă și astăzi) : Teoria flogistică : metal = var (oxid) + + flogistic ; Teoria lui Lavoisier : metal + aer deflogisticat (oxigen) = oxid metalic.

Se apreciază că descoperirea oxigenului (considerat cel mai important dintre toate elementele chimice) și răsturnarea teoriei flogistice a fost un ,,punct de răscruce'' în chimie.

Pînă la sfîrșitul secolului al XVIII-lea se acumulaseră numeroase date despre alcătuirea materiei : erau descoperite numeroase elemente chimice, se stabiliseră legi precise ale transformării substanțelor etc.

Deoarece era ,,aproape limpede'' că atomii sînt ,,cărămizile universului'' rămînea neclar mecanismul interacțiunii atomilor elementelor chimice. Cum se combină cele mai simple particule ale materiei?

Datorită lucrărilor lui Lavoisier a devenit posibilă stabilirea legilor combinațiilor chimice (între masele substanțelor simple care se combină există anumite relații cantitative) reducerea pe primul plan a teoriei atomice ; introducerea noțiunii de ,,greutate atomică'', crearea conceptului de moleculă etc.. În anul 1791, pe baza determinărilor experimentale J. B. Richter și K. F. Wenzel stabilesc legea proporțiilor echivalente care se poate enunța astfel : substanțele simple și compuse interacționează și se înlocuiesc reciproc în raporturi stricte. Mai tîrziu s-a stabilit că aceste raporturi sînt între echivalenți-gram. Această lege mai este numită legea proporțiilor reciproce și poate fi enunțată astfel : ,,dacă mai multe elemente se combină cu al treilea în proporții anumite, ele se combină între ele în aceleași proporții sau în multiplii acestor proporții.

La sfîrșitul secolului al XVIII-lea, o dispută celebră între chimiștii Claude Louis Berthollet (1748—1822) și Joseph Louis Proust (1754—1826) avea să ducă la o descoperire importantă în sprijinul teoriei atomice. Berthollet susținea că două elemente chimice se pot combina în proporții arbitrare, cantitățile produșilor de reacție depind doar de cantități luate din fiecare element ce ia parte la reacție. Prin măsurători exacte și analize îngrijite, Proust a arătat, în 1799, că ,,pentru a forma unul și același compus chimic, elementele care-l compun se combină totdeauna în proporție ponderală determinată și invariabilă'' (legea proporțiilor definite). Lipsa de precizie a măsurătorilor a fost principala cauză a greșelii lui Berthollet.

---

* Masa unui sistem în care are loc o reacție chimică poate scade sau augmenta cu $\Delta m = \Delta E/c^2$ după cum reacția este exo — , sau endotermică.

În reacțiile chimice normale energia stoechiometrică ΔE nu depășește cîteva sute de kcal. Acestei variații de energie îi corespunde o variație de masă $\Delta m = 10^{-8}$ g care se află mult sub limita posibilităților de apreciere cu ajutorul balanțelor analitice) uzuale. Deci, pentru reacțiile chimice normale, conservarea masei este practic îndeplinită dar nu se mai respectă în reacțiile nucleare unde se pun în joc energii de 10.000 — 1.000.000 de ori mai mari.

Primele balanțe analitice de mare precizie au fost realizate în secolul al XVIII-lea — prin aceasta se explică de ce multe dovezi indirecte despre existența atomilor și moleculelor sînt aduse de chimiști.

** Contemporanii lui Lavoisier au descoperit 11 elemente chimice : patru gaze (hidrogen, clor, azot și oxigen) șase metale (cobalt, nichel, molibden, wolframul, uraniul și telurul) și un nemetal — manganul. În celebrul său Tratat elementar de chimie (1789), punct de răspîntie în istoria chimiei, clarifică conceptul de element chimic, face o primă inventariere științifică a elementelor chimice, etc.

*** $3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$.

Legea proporțiilor definite a influențat profund pe savantul autodidact (nu studiase la nici-o universitate) John Dalton* (1766—1844), fiind preocupat în acel timp să susțină rezultatele lui Boyle că toate gazele sînt formate din mici particule, deoarece din această lege rezultă că toate substanțele trebuie să fie formate din particule mici care respectă proporțiile de combinare.

Dalton înlocuiește noțiunea de „corpuscul" ce desemna cea mai simplă particulă de substanță cu noțiunea de „atom" deoarece sublinia cel mai bine caracterul elementar al acestei particule.

În anul 1803, Dalton descoperă legea proporțiilor multiple, „dacă din combinarea a două elemente pot rezulta mai mulți compuși chimici, atunci cantitățile dintr-un element care se combină cu aceeași cantitate din celălalt element stau în rapoarte raționale".

Din experiențe s-au stabilit, pentru numeroase combinații chimice, procentele în care se găsesc fiecare element chimic în combinația respectivă. De exemplu, analiza apei indică că aceasta conține 11,19% hidrogen și 88,81% oxigen. Dalton a presupus că formula chimică a apei ar fi HO, din care a dedus că masa atomică (de fapt „greutatea atomică") a oxigenului este 7,937 u. a. m (Dalton și mai tîrziu Prout (1815) aleg ca unitate de masă atomică, masa unui număr N de atomi de hidrogen — număr neprecizat — deoarece prin experiențe s-a dovedit că hidrogenul este cel mai ușor element chimic).

Încîntat de măsurătorile sale, Dalton publică (1803) primul tabel de mase atomice — de fapt, valorile echivalenților — gram ale elementelor.

Din cauza materialului experimental și teoretic insuficient, cea mai mare parte din aceste valori s-au dovedit ulterior greșite.

În anul 1808 Dalton publică primul volum din New System of Chemical Phylosophy" (Un nou sistem al filozofiei chimice) în care formulează (pune bazele teorici** atomice moderne) ipoteza atomică în care postulează următoarele:

1) Fiecare element chimic este constituit din particulele cele mai mici, numite atomi, care sînt indivizibili și indestructibili prin metode chimice (prin mijoacele cunoscute atunci) — nu pot fi subdivizați, creați sau distruși;

2) Toți atomii unui element au aceeași masă și mărime — deoarece forma atomilor este nedeterminată li s-a atribuit pentru simplificare, forma sferică; atomii a două elemente diferite se deosebesc, în mod caracteristic, prin masă, volum și însușiri chimice, la baza cărora se află capacitatea de combinare — numită valență, și afinitatea chimică.

3) La formarea compușilor (combinații chimice) atomii individuali ai elementelor se combină în raporturi simple: un atom se combină cu alți atomi aflați în număr întreg. Dalton a presupus că majoritatea formulelor combinațiilor chimice sînt cele pentru care raportul componentelor este 1 : 1; — un atom al unui element chimic + un atom al altui element = „atom compus".

În teoria lui Dalton, noțiunea de „atom compus" desemna cea mai mică părticică din compusul chimic. Această noțiune nu a stimulat noi progrese imediate dar, pentru mai tîrziu, a constituit un imbold în dezvoltarea concepțiilor despre structura combinațiilor chimice, a moleculelor.

Prin noțiunea de „atom compus" al lui Dalton nu s-a putut explica legea combinării în volume a gazelor, stabilită de Gay-Lussac (1778 —1850) în anul 1808. Potrivit acestei legi, „volumele gazelor care iau parte la o reacție chimică, măsurate în aceleași condiții de temperatură și presiune, se află în rapoarte raționale și simple". De exemplu, două volume de apă în stare gazoasă rezultă din combinarea a două volume de hidrogen cu un volum de oxigen.

---

* În cartea sa „Biografia atomului", I. I. Koriakin caracterizează pe Dalton astfel: „La sfîrșitul secolului al XVIII-lea și începutul celui de-al XIX-lea, trăia în orașul Manchester din Anglia un modest profesor de matematică, John Dalton. Era un savant autodidact, care nu studiase la nici o universitate. Trăia din meditații de matematică și chimie. Avea un renume de profesor bun, și părinții bogați i se adresau ca să le pregătească copiii la matematici. Plăteau bine meditațiile și lui Dalton îi rămînea timp destul și posibilități pentru a se ocupa de știință.

Citea literatură științifică, își comanda cărți. Îl interesa foarte mult teoria atomo-moleculară a structurii materiei, care începuse să se răspîndească pe vremea aceea.

Cu mijloace proprii, Dalton organiză în casa lui un laborator de chimie, și începu să facă experiențe, să se gîndească la cauzele și mecanismul transformării substanțelor. Treptat, în conștiința lui începu să se contureze o nouă teorie— teoria interacțiunii chimice a atomilor"

** Prin această teorie se asigură atomismului soliditatea și prestigiul unei concepții științifice despre materie·

Se apreciază că teoria lui Dalton este o teorie atomică cantitativă (chimică) — bazată pe experiențele chimice efectuate în timp de un secol și jumătate. Noțiunile lui Democrit sînt considerate pure deducții, idei filozofice, ce aveau drept scop să completeze o „schemă mare" a Universului.

Scanned with OKEN Scanner

Legea proporțiilor definite a influențat profund pe savantul autodidact (nu studiase la nici-o universitate) John Dalton* (1766—1844), fiind preocupat în acel timp să susțină rezultatele lui Boyle că toate gazele sînt formate din mici particule, deoarece din această lege rezultă că toate substanțele trebuie să fie formate din particule mici care respectă proporțiile de combinare.

Dalton înlocuiește noțiunea de „corpuscul" ce desemna cea mai simplă particulă de substanță cu noțiunea de „atom" deoarece sublinia cel mai bine caracterul elementar al acestei particule.

În anul 1803, Dalton descoperă legea proporțiilor multiple, „dacă din combinarea a două elemente pot rezulta mai mulți compuși chimici, atunci cantitățile dintr-un element care se combină cu aceeași cantitate din celălalt element stau în rapoarte raționale".

Din experiențe s-au stabilit, pentru numeroase combinații chimice, procentele în care se găsesc fiecare element chimic în combinația respectivă. De exemplu, analiza apei indică că aceasta conține 11,19% hidrogen și 88,81% oxigen. Dalton a presupus că formula chimică a apei ar fi HO, din care a dedus că masa atomică (de fapt „greutatea atomică") a oxigenului este 7,937 u. a. m (Dalton și mai tîrziu Prout (1815) aleg ca unitate de masă atomică, masa unui număr N de atomi de hidrogen — număr neprecizat — deoarece prin experiențe s-a dovedit că hidrogenul este cel mai ușor element chimic).

Încîntat de măsurătorile sale, Dalton publică (1803) primul tabel de mase atomice — de fapt, valorile echivalenților — gram ale elementelor.

Din cauza materialului experimental și teoretic insuficient, cea mai mare parte din aceste valori s-au dovedit ulterior greșite.

În anul 1808 Dalton publică primul volum din New System of Chemical Phylosophy" (Un nou sistem al filozofiei chimice) în care formulează (pune bazele teorici** atomice moderne) ipoteza atomică în care postulează următoarele:

1) Fiecare element chimic este constituit din particulele cele mai mici, numite atomi, care sînt indivizibili și indestructibili prin metode chimice (prin mijoacele cunoscute atunci) — nu pot fi subdivizați, creați sau distruși;

2) Toți atomii unui element au aceeași masă și mărime — deoarece forma atomilor este nedeterminată li s-a atribuit pentru simplificare, forma sferică; atomii a două elemente diferite se deosebesc, în mod caracteristic, prin masă, volum și însușiri chimice, la baza cărora se află capacitatea de combinare — numită valență, și afinitatea chimică.

3) La formarea compușilor (combinații chimice) atomii individuali ai elementelor se combină în raporturi simple: un atom se combină cu alți atomi aflați în număr întreg. Dalton a presupus că majoritatea formulelor combinațiilor chimice sînt cele pentru care raportul componentelor este 1 : 1; — un atom al unui element chimic + un atom al altui element = „atom compus".

În teoria lui Dalton, noțiunea de „atom compus" desemna cea mai mică părticică din compusul chimic. Această noțiune nu a stimulat noi progrese imediate dar, pentru mai tîrziu, a constituit un imbold în dezvoltarea concepțiilor despre structura combinațiilor chimice, a moleculelor.

Prin noțiunea de „atom compus" al lui Dalton nu s-a putut explica legea combinării în volume a gazelor, stabilită de Gay-Lussac (1778 —1850) în anul 1808. Potrivit acestei legi, „volumele gazelor care iau parte la o reacție chimică, măsurate în aceleași condiții de temperatură și presiune, se află în rapoarte raționale și simple". De exemplu, două volume de apă în stare gazoasă rezultă din combinarea a două volume de hidrogen cu un volum de oxigen.

---

* În cartea sa „Biografia atomului", I. I. Koriakin caracterizează pe Dalton astfel: „La sfîrșitul secolului al XVIII-lea și începutul celui de-al XIX-lea, trăia în orașul Manchester din Anglia un modest profesor de matematică, John Dalton. Era un savant autodidact, care nu studiase la nici o universitate. Trăia din meditații de matematică și chimie. Avea un renume de profesor bun, și părinții bogați i se adresau ca să le pregătească copiii la matematici. Plăteau bine meditațiile și lui Dalton îi rămînea timp destul și posibilități pentru a se ocupa de știință.

Citea literatură științifică, își comanda cărți. Îl interesa foarte mult teoria atomo-moleculară a structurii materiei, care începuse să se răspîndească pe vremea aceea.

Cu mijloace proprii, Dalton organiză în casa lui un laborator de chimie, și începu să facă experiențe, să se gîndească la cauzele și mecanismul transformării substanțelor. Treptat, în conștiința lui începu să se contureze o nouă teorie— teoria interacțiunii chimice a atomilor"

** Prin această teorie se asigură atomismului soliditatea și prestigiul unei concepții științifice despre materie·

Se apreciază că teoria lui Dalton este o teorie atomică cantitativă (chimică) — bazată pe experiențele chimice efectuate în timp de un secol și jumătate. Noțiunile lui Democrit sînt considerate pure deducții, idei filozofice, ce aveau drept scop să completeze o „schemă mare" a Universului.

Scanned with OKEN Scanner

Medicul italian Amedeo Avogadro (1766—1856) a studiat atent descoperirea lui Gay-Lussac şi rezultatele fizicianului german Johann Wilhelm (1776—1810) privind raportul volumic al componenţilor apei şi a ajuns la concluzia : toate gazele (la o temperatură şi presiune dată) conţin acelaşi număr de particule pe unitatea de volum (această ipoteză a fost publicată în 1814 de Avogadro şi în 1811 de A. M. Ampère).

Avogadro a specificat că particulele nu trebuie să fie neapărat atomi individuali şi pot fi combinaţii ale acestora, pe care le-a numit molecule — denumire folosită şi astăzi. El ajunge la concluzia că substanţele elementare (hidrogenul, clorul, oxigenul, azotul) aflate în stare gazoasă, în condiţii normale, nu sînt constituite din particule cu un singur atom, ci din doi atomi adică au molecula diatomică. Ulterior, diatomicitatea moleculelor de hidrogen, azot, oxigen, clor, fluor, iod a fost confirmată prin diverse determinări : studiul valorilor căldurilor specifice, al spectrelor optice de emisie şi al razelor pozitive.

În articolul „Un mod de a determina masele relative ale moleculelor elementare ale corpurilor şi proporţia în care ele intră în compuşi". A. Avogadro scrie : „noi avem calea de a determina foarte uşor masele relative ale substanţelor obţinute în stare gazoasă şi numărul relativ al acestor molecule în compuşi ; pentru că raportul maselor moleculelor este apoi acelaşi cu cel al densităţilor diferitelor gaze la aceeaşi temperatură şi presiune şi numărul relativ de molecule dintr-un compus este dat de raportul volumelor gazelor care-l formează.

De exemplu, deoarece numerele, 1,10359 şi 0,07321 exprimă densităţile oxigenului respectiv al hidrogenului, comparativ cu densitatea aerului atmosferic, considerată egală cu unitatea şi raportul celor două numere reprezintă raportul maselor unor volume egale din cele două gaze, el va reprezenta în ipoteza noastră raportul mselor moleculaie. Astfel masa moleculei de oxigen va fi de 15 ori mai mare, decît ceá a moleculei de hidrogen. Pe de altă parte, deoarece noi ştim că raportul volumelor de hidrogen şi oxigen, în formarea apei este 2 la 1, rezultă că apa apare din unirea unei molecule de oxigen şi a două molecule de hidrogen".

Timp de jumătate de secol una dintre cele mai remarcabile afirmaţii din istoria ştiinţei ipoteza Avogadro-Ampère a fost ignorată de cercurile ştiinţifice.

Dalton susţinea ferm principiul compuşilor formaţi numai în funcţie de masa elementelor, în care raportul componentelor este 1 : 1, deoarece nu „ştia" de existenţa moleculei care se compune din atomii uneia şi aceleaşi substanţe.

Greşala lui Dalton s-a datorat faptului că din cunoaşterea numai a rapoartelor de masă ale elementelor la formarea compuşilor chimici nu se poate trage o concluzie asupra rapoartelor de masă ale atomilor individuali deoarece nu se ştie în ce rapoarte numerice se unesc atomii într-un compus.

Jons Jakob Berzelius* (1779—1884), cel mai proeminent chimist al timpului, fiind o fire conservatoare nu accepta uşor o sugestie sau un experiment nou — el nu a putut concepe ca doi atomi de acelaşi fel, să se combine pentru a forma o moleculă, fiind convins că numai atomi diferiţi pot interacţiona deoarece devin purtători de sarcini electrice de semn opus.

Chimistul italian Stanislao Cannizzaro (1826—1910), elev al lui Avogadro, a constatat că prin aplicarea ipotezei lui Avogadro se pot determina masele moleculare ale diferitelor gaze (1858). El şi-a prezentat lucrarea, „Extras dintr-un curs de filozofie chimică", la primul Congres Internaţional de chimie (1860, Karlsruhe — Germania), prin care a accentuat necesitatea de face, cu grijă, distincţia dintre atomi şi molecule. Importanţa acestei lucrări era subliniată de distinsul profesor Lothar Mayer, astfel: „A fost ca şi cum o ceaţă a căzut de pe ochii mei ; nesiguranţa a dispărut şi a fost înlocuită cu o senzaţie de siguranţă, de linişte".

Existenţa moleculei a fost dovedită indirect prin mişcarea browniană, fenomene de difuzie, explorarea materiei cu ajutorul razelor X etc.

Molecula a fost definită ca fiind „cea mai mică părticică dintr-o substanţă care are compoziţia chimică şi structura la fel cu a substanţei respective şi care (în cazul elementelor) poate fi descompusă fără să se distrugă constituţia sau proprietăţile substanţei"

Conceptul de moleculă reflectă o *noţiune supraordonată* deoarece se referă atît la particule monoatomice cît şi multiatomice,

Din legile combinării chimice (oglindesc structura atomică a elementelor), legea combinării gazelor şi legea Avogadro Ampère (exprimă legătura fundamentală dintre structura corpuscu-

---

* A pus la baza metodelor de determinare a valorilor maselor atomice legea volumelor constante a lui Gay-Lusssac, dar utilizează în calcule valorile densităţilor gazelor determinate de Jean Baptiste Dumas, acceptînd numai în parte ipoteza lui Avogadro-Ampère. Berzelius a propus notarea prescurtată a formulelor chimice prin folosirea simbolurilor literare ale elementelor chimice (literele iniţiale ale denumirei latine ale fiecărui element.) Aceasta a permis să se dea „o descriere clară, a compoziţiei chimice, care permite să se înţeleagă de îndată, ceea ce nu s-ar putea explica atît de simplu cu ajutorul unui număr mare de cuvinte".

lară atomico-moleculară a substanțelor și însușirile gazelor perfecte) rezultă două concluzii importante:

1) La efectuarea experiențelor chimice se pot trage concluzii despre proporțiile de masă ale atomilor individuali;

2) Noțiunea de cantitate de substanță, atît de importantă pentru reacții chimice și legile gazelor, se poate redefini într-o formă nouă adecvată concepției atomiste.

Noțiunile de greutate atomică și moleculară (masă atomică relativă și moleculară relativă), frecvent folosite, se definesc astfel:

$$\text{masa atomică relativă } (A) = \frac{\text{masa } m \text{ a unui atom}}{\frac{1}{12} \text{ din masa atomului de carbon}}$$

$$\text{masă moleculară relativă } (M) = \frac{\text{masa } m \text{ a unei molecule}}{\frac{1}{12} - \text{ din masa atomului de carbon}}$$

După ultima convenție internațională, în fizică și chimie masa atomică se raportează la un izotop al carbonului a cărui masă atomică relativă este $A = 12{,}0000$.

Masa moleculară se definește ca suma maselor atomice ale atomilor conținuți în moleculă.

Dacă se reunește legea lui Avogadro-Ampère cu legea despre volumul molar al gazelor se obține următorul rezultat important:

Fiecare gaz ideal cu cantitatea de 1 kmol conține același număr de molecule indiferent de compoziția chimică.

În anul 1865, fizicianul austriac Joseph Loschmidt a determinat numărul de molecule cuprins în 22,4 l de gaz — volumul ocupat de un mol de gaz în condiții normale — și a găsit o valoare de ordinul a 10^{23}. Valoarea acceptată astăzi este $6{,}02261 \cdot 10^{23} \pm 0{,}00026 \cdot 10^{23}$, fiind numit *numărul lui Avogadro* (N_A).

Existența acestui număr pentru orice mol dintr-un corp constituie proba cea mai evidentă a existenței moleculei.

Pentru a sugera numărul uriaș de molecule existente în cantitățile de substanțe obișnuite lordul Kelvin a imaginat următorul exemplu mintal: „Să presupunem că turnăm într-un ocean un pahar cu apă, avînd toate moleculele marcate. Dacă după aceea, am omogeniza perfect apa oceanului și am extrage un pahar cu apă, tot am mai găsi în acest pahar în jur de 100 (cu fluctuații de ± 20%) din moleculele marcate".

Formele moleculelor sînt foarte variate, începînd de la forma sferică pînă la catene (lanțuri) foarte alungite. Unele catene sînt spiralate, altele au ramificații multiple.

Dimensiunile* moleculelor variază într-un domeniu larg, de la 10^{-10} la 10^{-7}m, iar masele moleculare se află în domeniul $10^{-27} - 10^{-25}$ kg.

Din combinarea celor 94 specii de atomi întîlnite în natură se realizează mii, zeci de mii de tipuri de molecule ce alcătuiesc corpuri de cele mai variate tipuri.

Prof. *GHINEA TUDOR*, București

ASPECTE TERMODINAMICE ȘI CHIMICE ALE REACȚIILOR COMPUȘILOR ORGANICI

Prof. *COJOCARU LIA*, București

La gradul de dezvoltare al industriei chimice din zilele noastre nu s-ar putea concepe un proces tehnologic eficient fără o aprofundată cunoaștere științifică a schimbărilor structurale cinetice și termodinamice ale reacțiilor chimice ce permit determinarea în final a balanțelor de masă, termice și energetice.

Termodinamica ca știință ce studiază raporturile cantitative dintre căldură și diferite forme de energie stabilește:

— legile de transformare ale energiei dintr-o formă în alta;

— efectele termice ce însoțesc diferite procese fizico-chimice:

---

* Cea mai mică lungime determinată cu ajutorul microscopului optic este de $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ m, care corespunde unui „lanț" constituit din 1000 molecule de apă! Cea mai mică masă care poate fi cîntărită este de $\sim 10^{-13}$ kg, care exprimă echivalentul a 10^{14} molecule de apă!

Scanned with OKEN Scanner

— relaţiile dintre efectele termice şi condiţiile în care decurg procesele chimice ;
— spontaneitatea proceselor chimice, deci sensul în care decurge reacţia ;
— randamentul maxim posibil al reacţiilor chimice.

Producerea efectivă a reacţiilor chimice depinde de viteza de reacţie care va fi determinată de modul în care se desfac legăturile în moleculele iniţiale şi cum se formează noile legături în moleculele produsului, de energia minimă necesară pentru a aduce molecula în starea de activare, de mecanismul de reacţie.

Pentru a compara şi a determina eficienţa economică a mai multor procese tehnologice prin care se obţin produse industriale similare, trebuie să se cunoască caracterul exoterm sau endoterm al procesului chimic respectiv.

Una din cele mai importante reacţii este obţinerea acetilenei ce conduce la o gamă variată de produs chimice, ce stau la baza dezvoltării chimiei organice de sinteză :

$$CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = 376{,}2 \text{ kJ}$$

Fiind o reacţie puternic endotermă $\Delta H^0_{298} > 0$, procesul va avea loc la temperaturi ridicate şi energia de formare se poate obţine prin următoarele procedee :

a) — procedeul termooxidativ, cînd căldura de reacţie se asigură prin combustia unei părţi din CH_4 (sau altei hidrocarburi introduse în cuptor).

b) — procedeul de electrocracare, în care energia termică a unui arc electric este folosită pentru asigurarea căldurii de reacţie ;

c) — procedeul plasmochimic

— Stabilirea condiţiilor termodinamice ale acestei reacţii cu ajutorul ecuaţiei entalpiei libere de formare ΔG^0 : $\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}$; $\Delta G^0_{298} = 310{,}78$ kJ

În condiţii standard afinitatea este pozitivă şi reacţia nu se poate produce.

Fiind o reacţie de echilibru şi aplicînd principiul lui Le Chatelier rezultă că această transformare este avantajată de presiuni joase (3—4 atm. pentru a asigura circulaţia gazelor)

Un singur parametru rămîne de modificat şi acesta este temperatura. Mărind temperatura, pentru o anumită vaoare a acesteia ΔG devine nulă. De la această temperatură în sens afinitatea este negativă şi reacţia se produce cu conversii acceptabile.

$$T_{min} = \frac{\Delta H^0_{298}}{\Delta S^0_{298}} = 1709 \text{ K} = 1436°\text{C}$$

Acetilena este un compus termodinamic instabil $\Delta H^0_f = 226{,}7$ kmol faţă de elementele componente (C şi H). De aceea gazul trebuie răcit brusc sub 100°C cînd C_2H_2 nu se mai descompune cu o viteză apreciabilă din cauza inerţiei moleculelor — (tripla legătură)

Procedeul termooxdativ are la bază următoarele reacţii :

$$CH_4 + \frac{3}{2} O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2O \qquad \Delta H^0_{298} = -518{,}7 \text{ kJ}$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -41{,}13 \text{ kJ}$$

$$2CH \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = +376{,}2 \text{ kJ}$$

Se observă că procesul devine autoterm $\Delta H^0 = -183{,}63$ kJ) şi pentru a nu se încălzi inutil N_2 din aer, arderea se poate face cu oxigen.

Gazele de reacţie au următoarele compoziţie : C_2H_2 8 — 9%, 54 — 56% H_2, 3—4%, CO_2, 24—26% CO, 4—6% CH_4

Coprodusele ce apar în procesul termooxdativ sînt formate în general din H_2, CO, CO_2 în raport de 2 : 1, amestec recomandat pentru oxosinteze, metanol, butanol sau valorificarea prin componenţii individuali CO şi H_2.

Randamentul reacţiei este 30%, dar posibilităţile de recuperare tehnologică a coprodusclor conduce la mărirea eficienţei economice.

Procedeul prin electrocaracare se bazează pe următoarele reacţii :

$$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = +376{,}2 \text{ kJ}$$

$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = +74{,}8 \text{ kJ}$$

$$C_2H_2 \rightleftharpoons 2C + H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = -226 \text{ kJ}$$

Procesul este puternic endoterm — Reacţiile de descompunere a CH_4 în negru de fum se realizează la temperaturi mai joase de 1500°C cînd se formează acetilena, dar viteza de reacţie a reacţiei de descompunere este mai mică decît viteza de formare a C_2H_2 (reacţia 1).

Scanned with OKEN Scanner

Gazele de reacţie au compoziţia 13 % C_2H_2, 55 % H_2%,
25—30 % CH_4, etenă 5—7 %

Reactorul are următoarele caracteristici : putere : 8000 kw, tensiune 7500 V, amperaj 1100 A — Din energia electrică consumată doar 50—60 % se transformă în energie chimică restul se pierde sub formă de căldură.

În concluzie rezultă că procedeul termooxidativ este mai avantajos pentru ţările ce au resurse de gaz metan, căci consumul specific total de energie pe tona de actilenă este mai scăzut cu circa 30 % faţ de cel de electrocracare.

Datorită reactivităţii chimice foarte mari pe care o prezintă acetilena se pot obţine un număr mare de compuşi prin reacţii de vinilare, carbonilare, polimerizare-Produşii vinilici se obţin cu η de 93—98 %.

Clorura de vinil se obţine prin procedeul de hidroclorurare a acetilenei :

$$HC \equiv CH + HCl \rightleftharpoons CH_2 = \underset{|}{\overset{}{CH}}\!\!\underset{Cl}{} \qquad \Delta H^0_{289} = -102{,}8 \text{ kJ/mol}$$

Pentru că reacţia are loc cu scăderea nr. de mol. presiunea este de 15 atm. şi fiind o reacţie exotermă T = 120—200°C, folosind catalizator de $HgCl_2$ pentru activarea recţiei ţinînd cont că acetilena are inerţie chimică.

Obţinerea C_2H_2 fiind un proces puternic endoterm, derivaţii acetilenei se obţin plecîndu-se de la etenă, care se prepară la preţuri mai avantajoase decît C_2H_2.

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{Cl}{\overset{|}{CH_2}} - \underset{Cl}{\overset{|}{CH_2}} \qquad \Delta H^0_{298} = -200{,}6 \text{ kJ}$$

$$\underset{Cl}{\overset{|}{C_2H}} - \underset{Cl}{\overset{|}{CH_2}} \rightarrow H_2C = \underset{Cl}{\overset{|}{CH}} + HCl \qquad \Delta H_{298} = +67{,}71 \text{ kJ}$$

Avantajele economice ale fabricării clorurii de vinil din etenă sînt determinate doar de preţul scăzut al ţiţeiului.

Fabricarea acrilonitrilului se realizează pe plan mondial, în proporţie de peste 80 % prin procedeul de amonoxidarea propenei, datorită existenţei unor materii prime uşor accesibile, de siguranţa în exploatare dar şi de caracterul exotermal al procesului chimic. Se foloseşte catalizator de molibdat de Bi.

$$CH_2 = \underset{CH_3}{\overset{|}{CH}} + NH_3 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CH_2 = \underset{CN}{\overset{|}{CH}} + 3H_2O$$

Echilibrele chimice nu sînt influenţate de catalizatori nici de mecanismele de reacţie ci numai de stabilitatea termodinamică a celor 2 compuşi. O substanţă este stabilă termodinamic faţă de elementele componente (sau faţă de alte substanţe) atunci cînd $\Delta G^0 < 0$. Adesea se folosesc valorile entalpiei de formare ΔH^0_f. Cunoaşterea acesteia are importanţă deosebită în explicarea izomerizării şi cracării.

a) Relaţiile de descompunere termică ale hidrocarburilor (dehidrogenare şi cracare) se pot reprezenta

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} + H_2$$

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_{n-m}\ H_{2(n-m+1)}$$

Celor 2 reacţii le sînt specifice următoarele ecuaţii de entalpii de formare (cal/mol).

$$\Delta G^\circ = 30\,000 - 33{,}8\ T$$

$$\Delta G^\circ = 18{\cdot}940 - 33{,}8\ T$$

Se observă că aceste reacţii sînt independente de numărul de atomi de carbn din moleculă şi deci la tmperaturi joase cînd $\Delta G^\circ > 0$, aceste transformări sînt imposibile.

Cracarea est favorizată faţă de hidrogenare căci $\Delta G = 0$ la t = 270°C, în timp ce pentru dehidrogenere ΔG devine negativă la temperaturi mai mari de 600°; Şi energiile de legătură explică acest fapt :

$$\varepsilon_{C-C} = 347 \text{ kj} \cdot \text{mol}^{-1}; \qquad \varepsilon_{C-H} - = 413{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Scanned with OKEN Scanner

Piroliza hidrocarburilor este un proces în care are loc o succesiune complicată de reacţii, prin care alcanii trec în alchene, iar acestea prin cracări, polimerizări şi dehidrogenări formează arene. Stabilitatea termodinamică a hidrocarburilor scade în ordinea aceasta.

Cunoscînd că odată cu creşterea lanţului de carboni, stabilitatea termodinamica a alcanilor scade, aceasta explică de ce alcanii superiori se crachează fără dehidrogenare.

Dacă la etan cu $\Delta H_f^0 = -84{,}7$ kJ/mol. compus stabil, dehidrogenare este reacţia principală, la butan doar 16% suferă dehidrogenare şi procentul scade şi mai mult la alcanii superiori.

Stabilitatea termodinamică cea mai mare a CH_4 explică de ce la cracare se formează un procent foare mare din această hidrocarbură, deci are loc la cracare un proces de demetanare conform ecuaţiei :

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_{n-1}H_{2(n-1)} + CH_4$$

În practică alchenele obţinute în procesul de cracare primară suferă la rîndul lor, transformări secundare cînd se formează în princial etenă — cea mai stabilă alchenă — lucrîndu-se în condiţii de presiuni parţiale mici ale materiei prime (diluate cu vapori de H_2O).

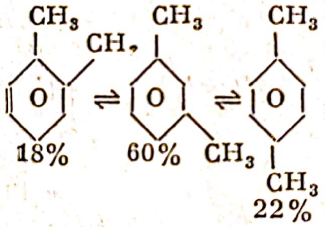
La temperaturi mai mari de 700°C etena şi butadiena formată în reacţia :

$$2CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_2 = CH{-}CH = CH_2 + H_2$$

formează prin condensare dien şi hidrogenare benzen.

Reacţia de *alchilare* Friedel — Crafts a alchilbenzenilor este mai puţin selectivă decît celelalte substituţii electrofile pentru că funcţie de catalizatorii folosiţi se pot obţine : derivaţii orto şi pera, toţi cei 3 izomeri corespunzînd compoziţiei de echilibru termodinamic, fie exclusiv izomerul meta.

Izomerizarea alchil benzenilor sub influenţa catalitică a acizilor tari de tipul HF-BF_3, sau a silicaţilor de aluminiu este utilizată în procedeele industriale pentru transformarea m—xilenului în o şi p — xilen prin izomerizare la echilibru.



Din amestecul de echilibru separarea izomerului para $P_t = 13{,}33°$ C se face prin cristalizare şi a izomerilor orto şi meta prin distilare ($P_{f_o} = 144{,}2°$ şi $P_{fm} = 139°$)

Datele termodinamice arată că m-xilenul are ΔH_f^0 mai mică

$\Delta H_{298}^0 = 17{,}138$ kJ/mol. faţă de o-xilen $\Delta H = 19{,}3$ kJ/mol.

Prezenţa exclusivă a izomerului meta în prezenţa acizilor tari s-ar putea explica cinetic prin formarea unui ion de dialchil benzoniu mult mai stabil în acest caz.

Compoziţia la echilibru a unui amestec de alchene este determinată de stabilitatea termodinamică a acestora. Astfel la 25°C compoziţia la echilibru a celor trei butene este :

trans 2-butena ⇌ cis 2-butena ⇌ 1 — butena

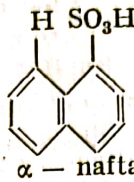
	74%	23%	3%
$\left(\Delta H_f^0 \atop kJ \cdot mol^{-1}\right)$	−10,06	−5,7	1,17

Conţinutul mărit în energie al cis-alchenelor se datorează unor efecte sterice, căci apar repulsii între atomii de hidrogen ai grupărilor alchil.

Astfel se explică de ce reacţiile de eliminate a HX din derivaţii halogenaţi şi a H_2O din alcooli au loc după regula lui Zeitev. Dacă se pot forma mai multe alchene, se formează de preferinţă alchena ceea mai stabilă din punct de vedere termodinamic.

Sulfonarea naftalinei conduce la izomerul α sau β în funcţie de condiţiile de reacţie — La temperatură joasă se formează izomerul α (stabilitatea cinetică) — cu viteză mai mare în S.Æ. iar la temperatură înaltă în timp mai îndelungat se formează izometrul β compus termodinamic

stabil. In izomerul α grupa sulfonică voluminoasă, interferează cu atomul de hidrogen din poziția 8 și din cauza repulsiilor sterice, energia sistemului este mai mare.



acid α — naftalinsulfonic

Aceeași explicație se poate da și în cazul obținerii numai a acidului para — fenolsulfonic la temperaturi de peste 100°.

Stabilitatea termodinamică mai mare a aldehidei acetice comparativ cu e alcoolului vinilic explică tautomeria ceto-enolică în aces caz.

$$CH_2=\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\rightarrow CH_3CH=O \qquad \Delta H^0_{298} = -62{,}7\ kJ$$

Reactivitatea chimică se poate exprima prin valoarea vitezelor de reacție care va fi determinată de modul de scindare a legăturilor chimice din substrat.

Factorul esențial este entalpia liberă de activare $\Delta G°$ determinată în special de energia de disociere a legăturii scindate.

Poziția alilică sau benzilică se caractérizează printr-o reactivitate mărită în reacții de substituție radicalică — (S. R)

Energia de disociere a unei legături C — H alilice (321,8 kJ) este mai mică decît a unei legături C—H vinilice (439 kJ) sau a unei legături C—H alchilice (409,6 kJ)

Cea de a doua cauză a reactivității mărite se datorează stabilității mărite a intermediarului de reacție — radicalul alilic sau benzilic-ce se formează la scindarea legăturii C—H, stabilitate determinată de formarea unei orbitale molecular extinse tricentrice.

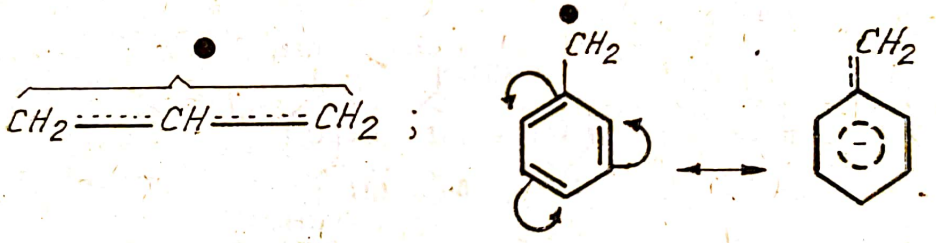


Fig. 1

Autoxidarea poziției alilice prin formarea hidroperxizilor are loc uneori în mod nedorit. Fenomenul de îmbătrînire a cauciucului se poate explica prin formare unor hidroperoxizi în poziția alilică care apoi se scindează în oxo-radicali.

$$-\left(\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH_2-C}}=CH-CH_2-\right)_n + O_2 \rightarrow -\left(\underset{\displaystyle O-O-H}{\underset{|}{CH}} \text{——} \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}} \text{——} CH-CH_2-\right)_n \rightarrow$$

$$\left(-\underset{\displaystyle O\bullet}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-\right)_n$$

Sicativarea grăsimilor — este funcție de conținutul acestor grăsimi în acizi nesaturați (acizi cu duble sau triple duble legături) care se pot autoxida în poziția alilică cu formarea unor oxoradicali ce se stabilizează prin extragerea unui atom de H din poziția alilică deosebit de reactivă și eliberarea unui radical liber ce se stabilizează prin dimerizare.

Reactivitatea compușilor armatici în S E este determinată de grupurile funcționale care măresc sau micșorează densitatea de electroni a centrului de reacție, deci valoarea entalpiei libere de activare ($\Delta G\neq$) a stării de tranziție.

Constanta vitezei de reacție k este funcție de $\Delta G\neq$, energia ce este necesară pentru a aduce moleculele reactanților de la starea inițială la starea de tranziție

$$k = \frac{KT}{h} e^{\Delta S\neq/RT} \cdot e^{-\Delta H\neq/RT}$$

K = constanta lui Boltzmann
h = constanta lui Planck

Scanned with OKEN Scanner

Entropia de activare este o măsură a libertății de mișcare a atomilor sau grupelor de atomi în starea de tranziție. Cu cît starea de tranziție este mai compactă ΔG este mai mică. Împiedicarea sterică prin îngrămădire de atomi în vecinătatea centrului de reacție micșorează entropia de activare. Între cele două stări de tranziție se formează complexul activat M, caracterizat de $\Delta G^{\neq}$ minimă.

Din punct de vedere al etapelor prin care reactanții trec în produse disting două tipuri de mecanisme fundamentale de reacție.

— prin intermediari
— prin stare de tranziție (diagrama 1)

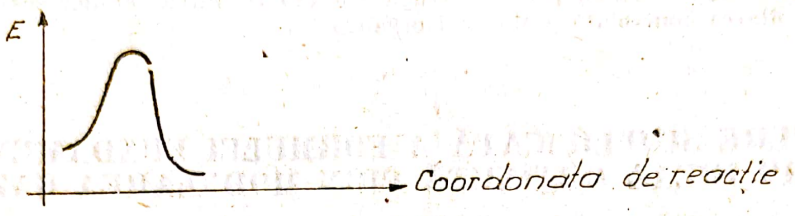


Fig. 2

În reacțiile de S. E. mecanismul decurge prin intermediar care este ionul de benzenoniu

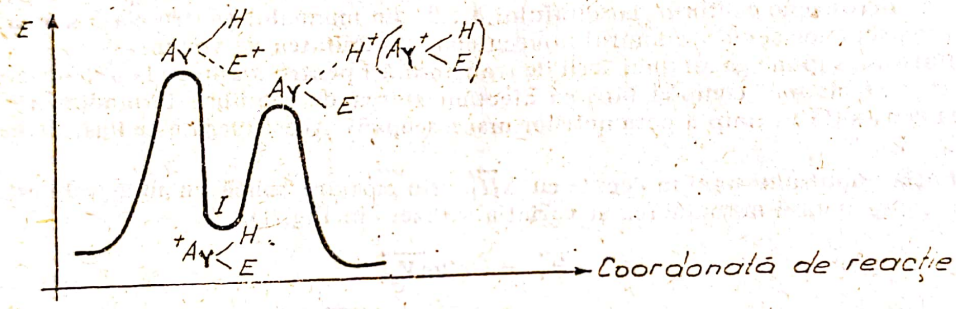
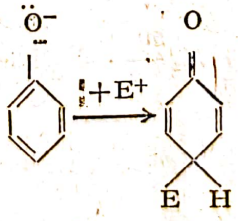


Fig. 3

Grupările activante ($\ddot{N}R_2$, $\ddot{N}H_2$, :$\ddot{O}H$) vor mări viteza de reacție prin efecte de rezonanță sau prin efecte + I ale grupărilor alchil, orientînd substituienții. în orto și para

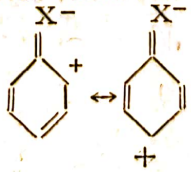
Măsurătorile experimentale au demonstrat că se formează în aproape toate cazurile toți cei 3 izomeri dar în proporție diferită datorită vitezelor de reacție diferite, care sînt cu atît mai mari cu cît intermediarul $Ar^+\langle^{H}_{E}$ are ΔG^0 mai mic.

La compușii substituiți cu grupări puternic activate, procentul de izomeri para este mai mare, pentru că intermediarul format este mai stabil :



Dacă agentul electrofil este foarte slab (NO^+, ArN_2^+) există o selectivitate, mărită sau exclusivă pentru para, unde densitatea de electroni este mai mare.

Grupele dezactivante (NO_2, CN, COOH, SO_3H) prin efecte de cojugare $\pi-\pi$ micșorează densitatea de electroni în ciclul armomatic, deci reactivitatea acestor compuși este mai mică. Reacția de bromovare a nitrobenzenului este 10^6 ori mai mică ca la benzen — Orienarea va avea loc în meta și intermediarul va avea forma :



Scanned with OKEN Scanner

Cu cît efectul grupării funcționale este mai mare procentul de izomer meta va fi mai mare. Dacă la $C_6H_5COOC_2H_5$ procentul de mata este 68% la nitrobenzen, prin nitrare se formează 93,3% compus m-dinitrobenzen.

La halogeno — benzeni la care efecul + E este mai slab ca efectul — I, orientarea se face în orto și para dar cu viteze de reacție mai mici ca la benzen. În acest caz dezactivarea are loc prin interacții inductive și orientarea în orto și para se explică prin structura intermediarului de reacție.

Viteza de reacție este determinată de stabilitatea stării de tranziție, în etapa determinantă de viteză a reacției.

Un studiu al cunoștințelor privind strucura și reactivitatea chimică servește ca mijloc eficient în dezvoltarea controlată a sintezei organice.

O DEDUCERE SIMPLIFICATĂ A FORMULEI FUNDAMENTALE A GAZULUI IDEAL OBȚINUTĂ PRIN MODELAREA GAZULUI

Prof. *LILIANA DRĂGHICI**, București

Considerăm un gaz ideal închis într-o incintă (Fig. 2 a) definit macroscopic prin parametrii ν, p, V, U și microscopic conform paragrafului 4.1.2. din manualul pentru clasa a X-a. Notăm cu m-masa moleculelor și cu n-numărul moleculelor din unitatea de volum.

Mintal vom supune gazul unei serii de transformări pentru a ajunge la o descriere microscopică statistică cît mai comodă fără să afectăm starea de echilibru termodinamic (adică menținerea constantă în timp a parametrilor macroscopici). Acest lucru este ilustrat în figurile 2 a, b; 3; 4.

Variația impulsului unei molecule cu $\Delta\overrightarrow{H_1'}$ prin ciocnire oblică cu un perete este redată de variația componentei normale (ca și variația vitezei din Fig. 1).

$$\Delta\overrightarrow{H_1'} = -2m\overrightarrow{V_{1x}}$$

Respectiv variația impulsului peretelui $\Delta\overrightarrow{H_1} = 2m\overrightarrow{V_{1x}}$ va fi provocată de forța exercitată de moleculă asupra peretelui și prin însumarea acestor acțiuni se va realiza parametrul macroscopic p.

Deoarece efectul tuturor ciocnirior oblice este același cu al unor ciocniri frontale acceptăm modelul din Fig. 3 în care în unitatea de volum vor fi $\frac{n}{6}$ molecule îndreptate către o față a cubului.

Respectînd păstrarea constantă și a parametrului macroscopic U trecem la un nou model (Fig. 4) în care energia cinetică totală să rămînă aceeași, iar moleculele să aibă toate aceeași viteză pe care din motive ulterioare o numim viteză termică

$$N_1\frac{mv_1^2}{2} + N_2\frac{mv_2^2}{2} + \ldots = N\frac{mv_T^2}{2}$$

Rezultă :

$$N_1v_1^2 + N_2v_2^2 + \ldots = N\cdot v_T^2$$

Deci

$$v_T^2 = \frac{N_1v_1^2 + N_2v_2^2 + \ldots}{N}$$

Fiind media aritmetică a pătratelor vitezelor se mai notează

$$\overline{v^2} \text{ și } v_T = \sqrt{\frac{N_1v_1^2 + N_2v_2^2 + \ldots}{N}} = \sqrt{\overline{v^2}}$$

se mai numește viteză pătratică medie.

---

* L. ind. nr. 7

Notînd cu N_x numărul moleculelor care ciocnesc fața ABCD în intervalul Δt, forța exercitată de ele va fi:

$$F_{ABCD} = \frac{N_x \cdot \Delta H_1}{\Delta t} \quad \text{unde } \Delta H_1 = 2mv_T \qquad \text{(Fig. 4)}$$

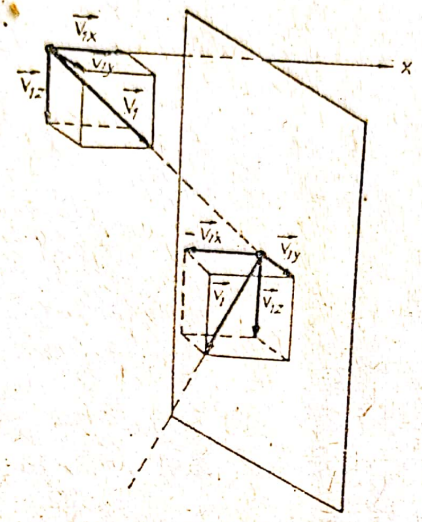


Fig. 1. Variația vitezei moleculei în ciocnirea oblică cu peretele incintei este redată de variația componentei normale $\Delta\vec{V}_1 = -\vec{V}_{1x} - \vec{V}_{1x} = -2\vec{V}_{1x}$

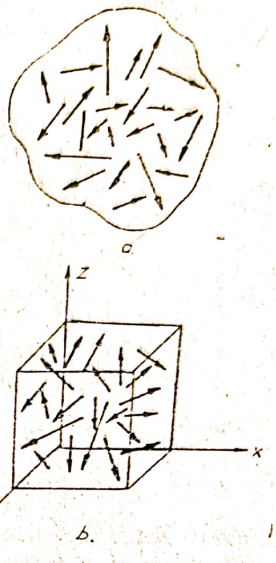


Fig. 2 a. O incintă cu gaz (Volum V, presiune p, energie internă U și x kilomoli conține N molecule); b. schimbarea formei nu modifică acești parametri.

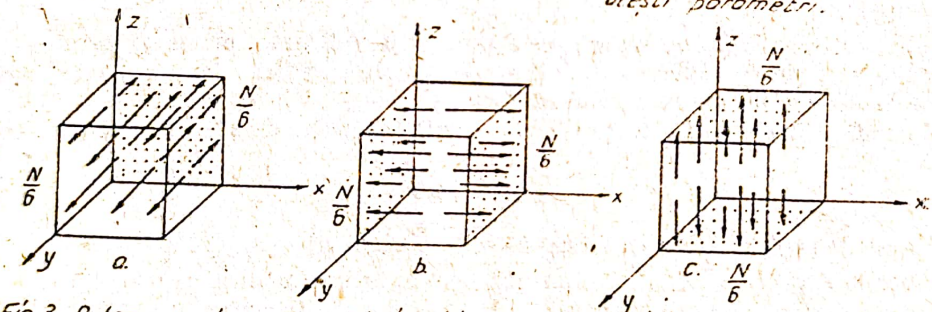


Fig. 3. Putem accepta un model simplificat al gazului din fig. 2a în care $\frac{N}{3}$ molecule se mișcă paralel cu fiecare direcție, respectiv $\frac{N}{6}$ ciocnesc frontal fiecare față a cubului.

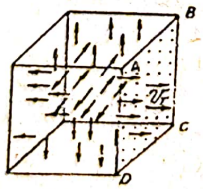


Fig. 4. Model microscopic final în care toate moleculele au viteza egală cu viteza termică
$v_T = \sqrt{\overline{v^2}}$
Deci ΔH_1 devine $\Delta H_1 = 2mv_T$

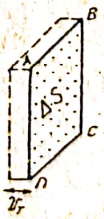


Fig. 5. Moleculele care ciocnesc peretele în unitatea de timp trebuie să aibă viteza $< v_T$ deci se vor afla în volumul $v_T \cdot \Delta S$

Deoarece în unitatea de volum sînt $\frac{n}{6}$ molecule orientate frontal spre ABCD, conform figurii 5:

$$\frac{N_x}{\Delta t} = \frac{n}{6} v_T \cdot \Delta S$$

Deci

$$F_{ABCD} = \frac{n}{6} v_T \cdot \Delta S \cdot 2m v_T$$

sau

$$F_{ABCD} = \frac{n}{3} m v_T^2 \cdot \Delta S$$

Din definiţia presiunii rezultă :

$$p = \frac{F_{ABCD}}{\Delta S} = \frac{n}{3} m v_T^2$$

sau în formă mai uzuală

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2}$$

Modalităţi de sintetizare a materiei din capitolul „Teoria cinetico-moleculară". Corelaţii cu cunoaştiinţele de termodinamică"

Coeficienţi calorici. Procese termice în gaze ideale

Tabelul 1 permite trecerea în revistă printr-o vizualizare rapidă, comparativă a modalităţilor de definire a coeficienţilor calorici şi a consecinţelor privind posibilitatea de evaluare a cantităţilor de căldură schimbate de un corp care îşi modifică temperatura. În rubrica „Observaţii" apar de asemenea relaţii între aceşti coeficienţi, precum şi aspecte caracteristice comportării gazului ideal.

Tabelul 2 ilustrează sintetic legile gazului perfect şi aplicarea primului principiu al termodinamicii la aceste procese reversibile simple ale gazului perfect. În afară de tema inclusă, tabelul poate fi însoţit de următoarele observaţii :

a) Din legile Boyle-Mariotte şi Charles rezultă ecuaţia de stare Mendeleev-Clapeyron.

$$pV = \nu RT$$

b) Expresiile (4), (7) din acest tabel coincid cu expresiile (9), (10), din tabelul 1.

c) Expresia (9) $\Delta U = \nu C_V \Delta T$ obţinută prin aplicarea primului principiu al termodinamicii la transformarea izocoră rămîne valabilă în orice transformare în care gazul îşi modifică temperatura cu ΔT grade deoarece U este funcţie de stare. Din această expresie se obţine $U = \nu C_V T$ (pentru aceasta, riguros, ar trebui să ţinem cont şi de principiul al treilea al termodinamicii). Este evident că această relaţie ilustrează, conform experienţei lui Joule, că energia internă a gazului perfect este funcţie numai de temperatură şi că într-o transformare izotermă $U = \text{const}$ şi $\Delta U = 0$.

d) În transformarea izobară, din relaţiile (4), (5), (6) primul principiu al termodinamicii ne conduce imediat la relaţia Robert-Mayer,

$$C_p = C_V + R$$

Mărimi microscopice şi macroscopice în studiul gazului ideal. Relaţia experiment-teorie-experiment în studiul gazului ideal

Un prim scop al tabelului 3 este de a se face o distincţie netă între mărimile care descriu comportarea macroscopică a gazului ideal şi cele care descriu imaginea microscopică a ansamblului de molecule aflate în agitaţie termică şi care alcătuiesc gazul ideal. Comentînd primul grup de relaţii (cele dintre mărimi macroscopice) constatăm că aici majoritatea sînt cele întîlnite în paragraful precedent şi sînt obţinute pe cale experimentală.

Privitor la relaţiile între mărimi microscopice, cu excepţia primei relaţii (volumul moleculei), ele se bazează pe definirea celor trei mărimi statistice, viteza medie $\bar{v}$, viteza pătratică medie $\sqrt{\overline{v^2}}$ şi energia cinetică medie a moleculelor $\bar{\varepsilon}$.

Scanned with OKEN Scanner

COEFICIENȚI CALORICI

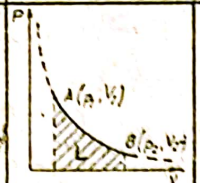
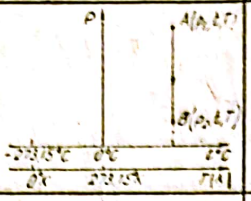
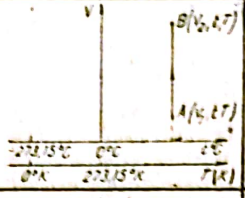
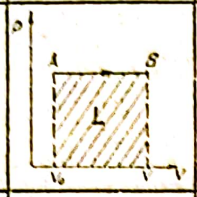
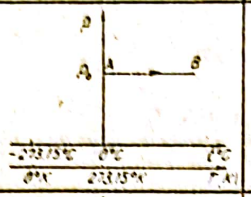
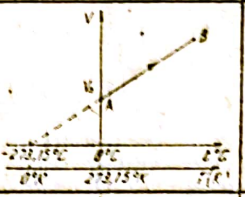
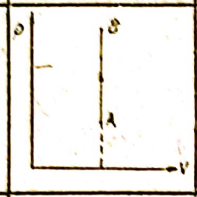
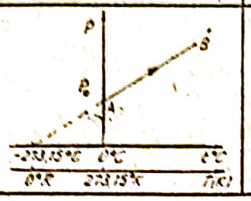
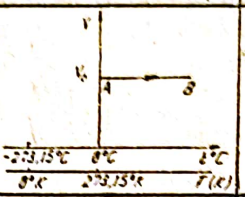
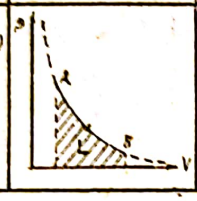
Tabelul 1

Denumire, simbol	Definiție	formulă de definiție	Unitatea de măsură în S. I.	Observații
1. CAPACITATEA CALORICĂ a unui corp C^*	Mărimea fizică numeric egală cu căldura necesară pentru a crește — (micșora) temperatura unui corp cu un grad. ΔT . . . . . Q 1 grad . . . . C^*	$C^* = \frac{Q}{\Delta T}$ (1)	$\frac{J}{grad}$	1. Expresia căldurii schimbate de corp la variația temperaturii într-un interval ΔT este $\boxed{Q = C^* \cdot \Delta T}$ (4) 2. Din (1) (2) rezultă $C^* = mc$ (5) 3. Este utilă uneori noțiunea de echivalent în apă al unui corp A așa cum rezultă din expresia: $C^* = A \cdot c_{apă}$ (6)
2. CĂLDURA SPECIFICĂ a unei substanțe c	Mărimea fizică numeric egală cu căldura necesară pentru a crește (a micșora) cu un grad temperatura unității de masă dintr-o substanță. m . . . . . ΔT . . . . . Q 1kg . . . . 1 grad . . . c	$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{Q}{\Delta T}$ (2)	$\frac{J}{kg \cdot grad}$	4. Este util de reținut $c_{apă} = 4185{,}5 \frac{J}{kg \cdot grad}$ 5. Expresia (4) devine $\boxed{Q = m \cdot c \cdot \Delta T}$ (7) 6. La gaze se utilizează: c_p = căldură specifică la presiune const. c_v = căldură specifică la volum const. 7. La solide și lichide $c_p \simeq c_v$ (la gaze $c_p > c_v$)
3. CĂLDURA MOLARĂ a unei substanțe C	Mărimea fizică numeric egală cu căldura necesară pentru a crește (sau micșora) cu un grad temperatura unui kilomol dintr-o substanță. ν . . . . . ΔT . . . . Q 1kmol . . 1 grad . . C	$c = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{Q}{\Delta T}$ (3)	$\frac{j}{kmol \cdot grad}$	8. Expresia (4) devine: $Q = \nu C \cdot \Delta T$ (8) 9. La gaze se utilizează C_p, C_V și corespunzător $\boxed{Q_p = \nu C_p \cdot \Delta T}$ (9) $\boxed{Q_V = \nu C_V \Delta T}$ (10) 10. Relația Robert Mayer: $C_p - C_V = R$ (11) 11. Din $m = \nu\mu$ și (2) (3) rezultă: $C = \mu c$ (12)

Observație generală: La temperaturi apropiate de temperatura camerei, coeficienții la gaze, lichide și solide, nu depind de temperatură. La temperaturi joase, coeficienții calorici scad și anume tind către zero cînd temperatura tinde spre zero absolut.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7

Transformare simplă. LEGEA	Reprezentări grafice în sistemele de coordonate (p, V)	(p, t); (p, T)	(V, t); (V, T)	Q	L	ΔU
1. TRANSFORMAREA IZOTERMĂ ($T = ct.$) $p_1V_1 = p_2V_2$ (legea Boyle-Mariotte)				$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ (1)	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ (2)	0 (3)
2. TRANSFORMAREA IZOBARĂ ($p = ct.$) $V = V_0(1 + \alpha t)$ $\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}$ (legea Gay-Lussac)				$\nu C_p \Delta T$ (4)	$p \Delta V$ (5)	$\nu C_V \Delta T$ (6)
3. TRANSFORMAREA IZOCORĂ ($V = ct.$) $p = p_0(1 + \beta t)$ $\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0}$ (legea lui Charles)				$\nu C_V \Delta T$ (7)	0 (8)	$\nu C_V \Delta T$ (9)
4. TRANSFORMAREA ADIABATICĂ ($Q = 0$) $pV^\gamma = const.$ $TV^{\gamma-1} = const.$ (legea lui Poisson)		TEMA: a. Să se descrie desfășurarea experimentului legii; b. Să se efectueze evaluarea grafică a lucrului mecanic. c. În reprezentările grafice să se coreleze sensul săgeții cu sensul de variație al parametrilor. d. Cu excepția expresiei (2) să se justifice celelalte.		0 (10)	$-\nu C_V \Delta T$ (11)	$\nu C_V \Delta T$ (12)

În ceea ce privește al treilea grup de relații, prima dintre ele reprezintă formula fundamentală a teoriei cineticomoleculare și rezultă din caracterul statistic al parametrului macroscopic intensiv, presiunea gazului (datorită ciocnirilor dintre molecule și pereții vasului). Obținerea acestei corelații cantitative macro-micro justifică denumirea formulei, reprezentînd un salt prin implicațiile sale ulterioare și deosebindu-se net de relațiile simple, evidente dintre mărimi macroscopice și microscopice de tipul

$$m_{gaz} = Nm\,;\; N = \nu N_A \;;\; N = nV, \text{ etc.}$$

Tabelele 4 și 5 sînt echivalente din punct de vedere științific, după cum se poate lesne constata și ambele ilustrează modul cum rezultatele experimentale (ca și în alte domenii ale fizicii și științei în general), au sugerat dezvoltarea unei teorii care în final este validată tot pe bază de măsurători experimentale. Într-adevăr măsurătorile experimentale au arătat că la gazele monoatomice se confirmă $C_{V0} = \frac{3}{2}R$. În schimb, rezultatele măsurătorilor de călduri molare la gaze biatomice și poliatomice se pot justifica numai prin îmbogățirea teoriei cineticomoleculare cu legea echipartiției energiei pe grade de libertate, care la rîndul ei, a fost generalizată în cadrul mecanicii cuantice.

Avem de a face deci, cu unul din numeroasele exemple din fizică din care rezultă că teoria științifică bazată pe un număr corespunzător de ipoteze, principii sau postulate (aici descrierea microscopică a gazului monoatomic) stabilite pentru un domeniu în condiții date descrie corect fenomenele fizice numai în condițiile pentru care a fost elaborată. Pe măsură ce se obțin date experimentale noi, care nu mai pot fi înțelese cu ajutorul conceptelor deja introduse, se stabilește, un nou domeniu al fenomenelor, cu ordinea sa internă specifică complexității acestor fenomene și se formulează o nouă teorie științifică.

Se remarcă astfel aspectul evolutiv al cunoașterii naturii, de la simplu la complex.

Observație:

În varianta din tabelul 4, deoarece am introdus o ipoteză în plus, $\overline{\varepsilon} = \frac{3}{2}KT$ este necesară și verificarea relației $K = \frac{R}{N_A}$ din măsurători independente ale constantelor.

I. RELAȚII ÎNTRE MĂRIMI MACROSCOPICE

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{V}{V\mu}$$

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

$$pV = \nu RT$$

$$U = \frac{3}{2} RT$$

$$U = \nu C_V T$$

pV = constant (la T = constant)

$\frac{p}{T}$ = constant (la V = constant)

$\frac{V}{T}$ = constant (la p = constant)

Mărimi macroscopice		Mărimi microscopice	
masa gazului	m	masa unei molecule	m
volumul ocupat	V	raza moleculei	r
densitatea	ρ	volumul unei molecule	V
presiunea	p	numărul total de molecule	N
temperatura absolută	T	numărul lui Avogadro	N_A
masa unui kilomol	μ	viteza termică	v_T
numărul de kilomoli	ν	energia cinetică medie	$\bar{\varepsilon}$
volumul unui kilomol	$V\mu$	viteza medie	$\bar{v}$
Călduri molare	C_p, C_V	viteza cea mai probabilă	v_P
energia internă	U		

II. RELAȚII ÎNTRE MĂRIMI MICROSCOPICE

$$v = \frac{4\pi r^3}{3}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{m\bar{v^2}}{2}$$

$$v_T = \sqrt{\bar{v^2}} = \sqrt{\frac{N_1 v_1^2 + N_2 v_2^2 + \ldots}{N_1 + N_2 + \ldots}}$$

$$\bar{v} = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2 + \ldots}{N_1 + N_2 + \ldots}$$

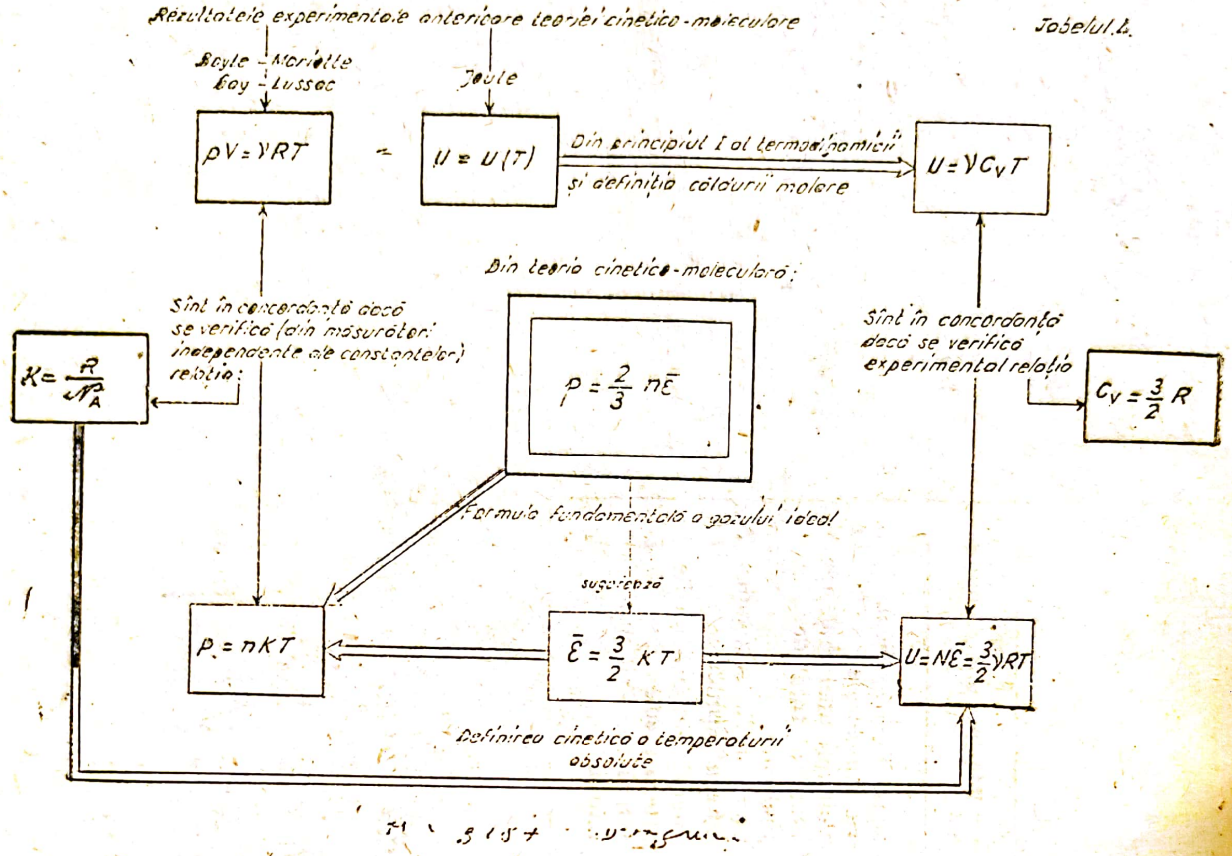
III RELAȚII ÎNTRE MĂRIMI MACROSCOPICE ȘI MICROSCOPICE.

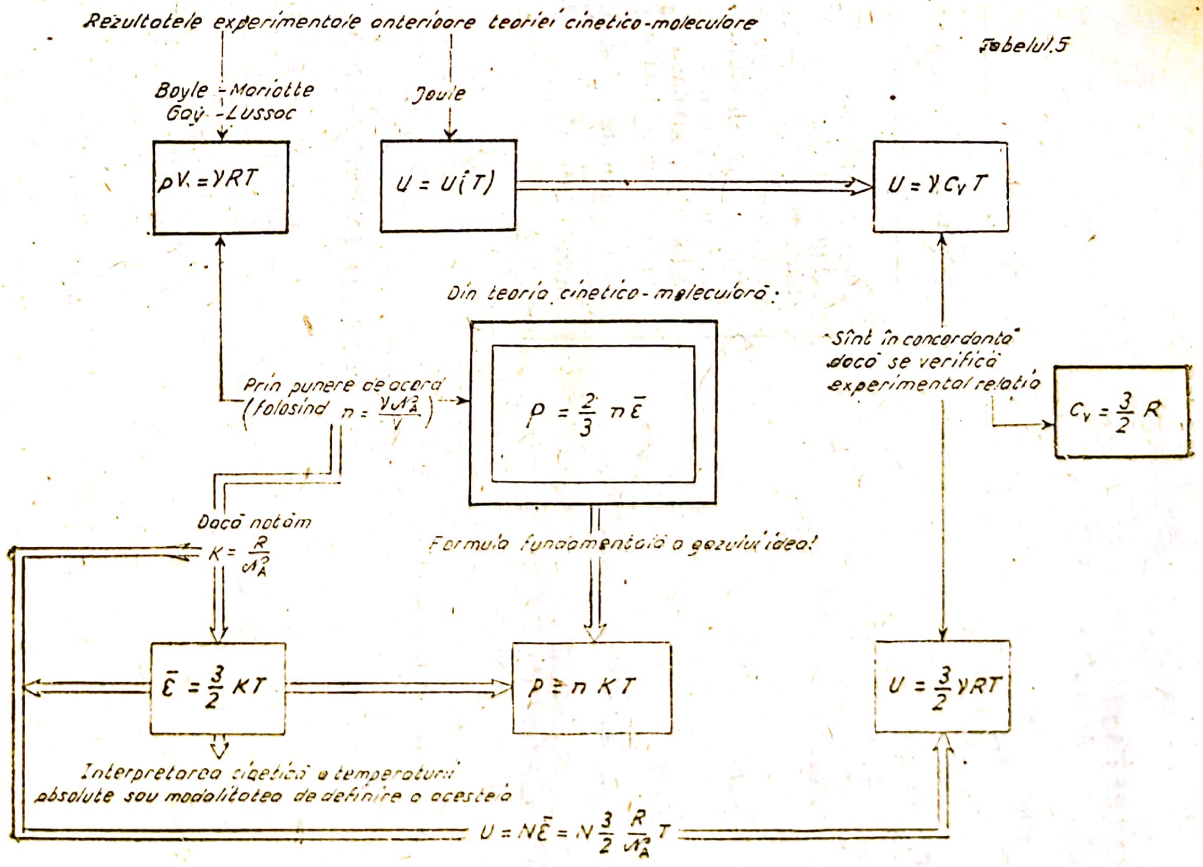
$$p = \frac{1}{3} nm\bar{v^2} = \frac{1}{3} \rho\bar{v^2} = \frac{2}{3} n\bar{\varepsilon}\,; \quad n = \frac{N}{V}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} KT\,; \quad v_T = \sqrt{\bar{v^2}} = \sqrt{\frac{\overline{3KT}}{m}} = \sqrt{\frac{\overline{3RT}}{\mu}} = \sqrt{\frac{\overline{3p}}{\rho}}$$

$$p = nKT\,; \quad U = \bar{N}\bar{\varepsilon}\,; \quad N = \nu N_A$$

Scanned with OKEN Scanner


Rezultatele experimentale anterioare teoriei cinetico-moleculare
Tabelul 1.
Boyle - Mariotte
Gay - Lussac
Joule
pV = νRT
U = U(T)
Din principiul I al termodinamicii
și definiția căldurii molare
U = νC_V T
Din teoria cinetico-moleculară:
Sînt în concordanță dacă se verifică (din măsurători independente de constante) relația:
K = R/N_A
p = 2/3 nε̄
Sînt în concordanță dacă se verifică experimental relația
C_V = 3/2 R
Formula fundamentală a gazului ideal
sugerează
p = nKT
ε̄ = 3/2 KT
U = Nε̄ = 3/2 νRT
Definirea cinetică a temperaturii absolute


Rezultatele experimentale anterioare teoriei cinetico-moleculare
Tabelul 5
Boyle - Mariotte
Gay - Lussac
Joule
pV = νRT
U = U(T)
U = νC_V T
Din teoria cinetico-moleculară:
Prin punere de acord (folosind n = νN_A/V)
p = 2/3 nε̄
Sînt în concordanță dacă se verifică experimental relația
C_V = 3/2 R
Dacă notăm
K = R/N_A
Formula fundamentală a gazului ideal
ε̄ = 3/2 KT
p = nKT
U = 3/2 νRT
Interpretarea cinetică a temperaturii absolute sau modalitatea de definire a acesteia
U = Nε̄ = N 3/2 R/N_A T

Într-adevăr, în manual se găseşte determinarea constantei $R = 8{,}3143 \cdot 10^3 \frac{J}{kmol \cdot K}$.

În ceea ce priveşte numărul lui Avogadro, valoarea lui a fost determinată prin multe metode diferite şi complet independente între ele (de exemplu din tensiunea superficială a soluţiilor diluate, din sarcina electrică a picăturilor mici de ulei, din dispersia luminii solare în atmosferă, din mărimea cuburilor elementare de cristale din procese radioactive [2]).

Folosind expresia $p = nKT$, Boltzmann a dedus formula barometrică :

$$n = n_0 e^{-\frac{mg}{kT}Z}$$

care dă distribuţia de echilibru a numărului de molecule cu înălţimea. În 1909 Jean Perrin a verificat experimental această lege de distribuţie folosind emulsii în apă de gumigut şi mastic preparate în decursul mai multor luni: Observaţiile la microscop şi microfotografiile la nivele depărtate cu cîţiva microni, pe care s-a făcut numărarea particulelor au permis în final şi calcularea constantei lui Boltzmann. Meticulozitatea cu care a lucrat Perrin a fost răsplătită de una din cele mai strălucite confirmări ale teoriei cinetice.

În ceea ce priveşte legile gazelor, Henry Lipson afirmă că ecuaţia :

$$\frac{pV}{T} = \text{constant}$$

„este un rezultat remarcabil, fără seamăn în altă ramură a fizicii".

Ecuaţia $pV\mu = RT$ „este prima dintre marile generalizări în fizică, în care proprietăţile unei întregi clase de materiale sînt exprimate în funcţie de aceleaşi mărimi fundamentale. Este exact ceea ce încearcă să facă fizica- să găsească principii unificatoare care să fie independente de orice material particular. Fiind simple prin însăşi natura lor, gazele oferă în această privinţă primul exemplu" [4]

BIBLIOGRAFIE

1. *N. Gherbanovschi D. Borşan, A. Costescu M. Petrescu Prahova* — Fizică — manual pentru clasa a X-a. E. D. P. B. 1985
2. *R. Brenneke, G. Schuster* — Fizică — E. D. P. B. 1973
3. *C. Păvăţu* — Fizica Moleculară-Centrul de Multiplicare al Universităţii din Bucureşti, 1975 curs litografiat
4. *H. S. Lipson* — Experienţe epocale în fizică, Colecţia : Orizonturi nr. 47.
5. *L. Drăghici* — Lucrare metodico-ştiinţifică

PENTRU CERCURI DE FIZICĂ :

I. CURBELE ECHIPOTENŢIALE

Elev : *GOLUMBOVICI CRISTIAN*, Prof. îndrumător : *VIERIU CONSTANTIN*,*
Bucureşti

După cum se ştie, în jurul oricărei distribuţii spaţiale de sarcină electrică, ia naştere un cîmp electric, caracterizat, în orice punct de o intensitate a cîmpului şi de un potenţial. În manualul pentru clasa a X-a se explică cum arată liniile de cîmp electric în jurul unei sarcini punctiforme şi în jurul a două sarcini, dar nu se insistă asupra potenţialului. Pentru a completa această lipsă, am creat un program pentru reprezentarea curbelor echipotenţiale în jurul unui sistem arbitrar ales de sarcini considerate punctiforme. Am considerat că forma grafică este cu mult mai uşor de înţeles, tabelele fiind mai exacte, dar mult mai greu inteligibile. Curbele echipotenţiale reprezintă locurile geometice ale tuturor punctelor caracterizate de un acelaşi potenţial electric faţă de un sistem de sarcini electrice dat. Acest loc geometric este tridimensio-

* L. Gh. Lazăr

nal, dar o reprezentare spațială atît de complexă ar fi foarte greu de înțeles, așa incit am ales o reprezentare plană ce conține sarcinile electrice în planul reprezentării.

Metoda aleasă este parcurgerea punct cu punct a spațiului ecran, calculînd potențialul electric al fiecărui punct ca suma algebrică a potențialelor produse de fiecare dintre sarcini în punctul respectiv. Dacă potențialul calculat este un multiplu al unui potențial ales, în limitele unei aproximații convenabil alese, punctul respectiv este figurat pe ecran. Astfel, pe ecran apar toate curbele de potențiale cuantificate ca multiplu al pasului dat de utilizatorul programului. Curbele nu apar ideale (fără grosime) datorita acestui factor de aproximație. Folosirea sa este dictată de variația neegală a potențialului în fiecare punct. Astfel grosimea liniei este invers proporțională cu gradientul de potențial în punctul respectiv. În apropierea sarcinilor, potențialul variază foarte repede cu distanța, rezultînd puncte dispersate în loc de linii, alcătuind figurile nesemnificative din jurul sarcinilor. De asemenea pe figuri este prevăzut un caroiaj, practic pentru a da un plus de dimensionalitate desenului. Deși în zona liniilor subțiri caroiajul poate deruta sau diminua din claritate, el compensează în zona mai semnificativă, cea mai mare parte a figurii avînd linii suficient de groase.

Exemplificarea celor de mai sus este în cele trei figuri (generate prin copierea imaginii de pe ecran pe o imprimantă grafică). În prima figură au fost reprezentate curbele echipotențiale în jurul unui sistem format din două sarcini egale și de același semn. Se observă aglomerarea liniilor lîngă corpuri (punctele disparate) și rărirea lor spre centrul figurii (între cele două corpuri). Aceasta se explică prin adăugarea potențialelor, aici variația cîmpului cu distanța fiind foarte mică, rezultînd impresia că liniile sînt „supte" spre centru. Figura a doua are două sarcini aproximativ egale și de semne contrare. Se observă pe mijloc o porțiune din sfera de po-

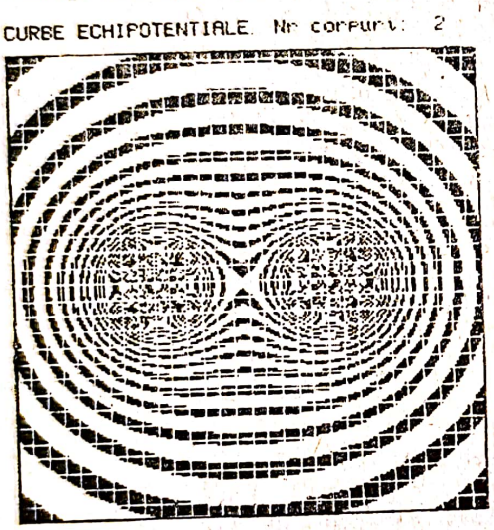


Fig. 1

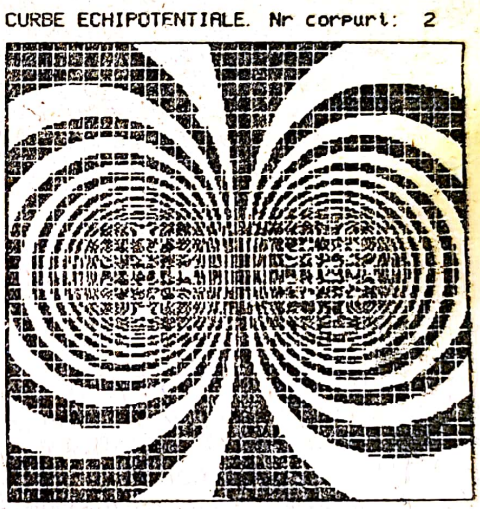


Fig. 2

tențial nul ce înconjoară sarcina mai mică în modul, în cazul de față, cea in stinga. De asemenea se observă aspectul „suflat" spre exterior al curbelor, rezultat din faptul ca între cele două sarcini de semne contrare, cîmpul variază mai rapid decît în afară, liniile fiind aici mai dese. Am considerat mult mai semnificativ cazul cu sarcini neegale, dar nediferind prea mult, întrucît se apropie de cazul sarcinilor egale și de semne contrare, rămînînd totuși în cazul general (planul de potențial nul perpendicular pe dreapta suport fiind un caz limită al sferei de potențial nul, cînd raza tinde la infinit). Cel de al treilea caz reprezintă cîmpul în jurul a trei sarcini egale și de același semn, așezate în vîrfurile unui triunghi echilateral. Și aici se observă, aceeași formă „suptă" spre interior a liniilor de cîmp. Se remarcă, ca și în cazul primei figuri că la distanță nu prea mare în comparație cu distanța între sarcini, curbele echipotențiale se apropie tot mai mult de cercuri, în jurul centrului distribuției de sarcină. Pentru anumite valori ale pasului și aproximației se observă în centrul triunghiului o nouă creștere, relativ mică, a potențialului. Această creștere are loc totdeauna, dar pentru un pas în Volți relativ mare, poate să nu apară pe desen. Din păcate, un pas în Volți prea mic duce la linii echipotențiale prea subțiri și o lărgire a zonei neclare de lîngă corpuri.

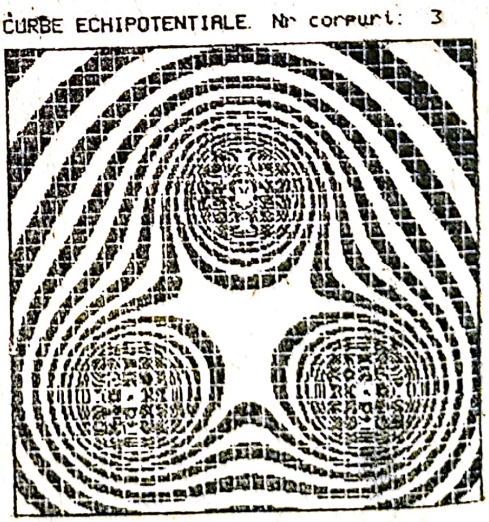


Fig. 3

Scanned with OKEN Scanner

II. DISPOZITIV ELECTRONIC DE VIZUALIZARE A CURBELOR DE VARIAȚIE A TEMPERATURII ÎN STĂRILE METASTABILE, UTILIZIND MODELAREA ELECTROANALOGICĂ A PROCESULUI DE SOLIDIFICARE

Autorii : asist. ing. *DĂNILĂ RADU**, prof. *LUCHIAN DORINA*** Iași

Din punct de vedere matematic, fenomenul de transmitere a căldurii dintr-un metal topit (lichid) spre exterior, radial prin straturile succesive de lichid și prin pereții formei în care se află poate fi exprimat prin ecuații diferențiale care nu se pot rezolva decît admițînd anumite ipoteze simplificatoare.

Modelarea electroanalogică a procesului de solidificare (în scopul determinării curbelor de variație a temperaturii din piesa și forma metalică) are la bază analogia dintre ecuația conducției termice (1) și ecuația deplasării sarcinii electrice în lungul unui conductor de rezistență și capacitate uniform distribuită, dar de inducție nulă (2).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1); \qquad \frac{\partial U}{\partial t} = \frac{1}{RC}\frac{\partial^2 U}{\partial n^2} \quad (2).$$ unde :

U — tensiunea electrică va modela temperatura T ;
n — numărul de ordine al elementului va modela grosimea x a unui strat solidificat ;
$1/RC$ — inversul produsului dintre rezistența electrică R și capacitatea electrică, C, va modela coeficientul de difuzivitate termică, $a = \lambda/c\rho \cdot (1/R$ va modela pe λ, iar C va modela produsul $c \cdot \rho$) ;
— cantitatea de electricitate va modela cantitatea de căldură.

Piesa modelată este un lingou de oțel cu masa de 25 t, turnat într-o lingotieră („lingotieră 1300 octogonală în con") luîndu-se în considerare aceleași ipoteze simplificatoare și aceleași constante termofizice.

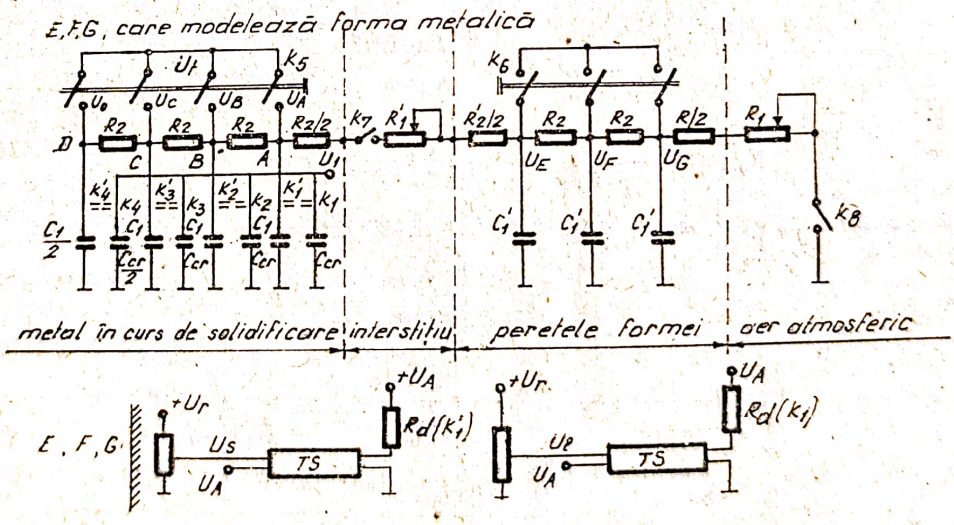


Fig. 1. — Schema de principiu a aparatului pentru aplicarea metodei modelului electroanalogic.

În figura 1 este prezentată schema de principiu a aparatului pentru aplicarea metodei modelului electroanalogic, care se compune din celulele A, B, C, D, care modelează piesa și celulele E, F, G, care modelează forma metalică.

Aparatul are în compoziția sa două montaje „trigger Schmitt" pentru fiecare celulă cu rol de cuplare a condensatoarelor C_{cr}, în momentul cînd tensiunea pe C_1 ia valoarea U_1, și de scoatere din circuit atunci cînd tensiunea ia valoarea U_s. Condensatoarele C_{cr} modelează căl-

* Inst. Politehnic
** L. D. Cantemir

dura latentă de solidificare a oțelului; rezistențele electrice modelează: R_2 — rezistența termică a lingoului, R_1' — rezistența termică a interstițiului, R_2'-rezistența termică a lingotierei și R_1 — rezistența termică de la suprafața exterioară a formei; tensiunile: U_k — modelează temperatura de cristalizare (T_k), U_1 — modelează temperatura de lichidus (T_l) și U_s — modelează temperatura solidus (T_s).

Spre deosebire de modelarea hidraulică, modelul electroanalogic al procesului de solidificare ia în considerare intervalul de solidificare.

Pentru efectuarea determinărilor, este necesară respectarea următoarelor rapoarte:

$$C_1/C_2 = \cot \cdot \rho_{ot}/c_{to} \cdot \rho_{to} = 1 \tag{3}$$

$$C_1 U_k / C_{cr}(U_1 - U_s) = c.T_k/L \tag{4}$$

$$R_2'/R_2 = \lambda_{ot}/\lambda_{to} = 0{,}656 \tag{5}$$

Se aleg $C_1 = C_2 = 100$ F_2'; $R_2 = 1M\Omega = 10^6\Omega$.
Se consideră Bi = 5,6

$$Bi_N = \frac{\alpha x}{\lambda} \quad (6); \qquad Bi_M = \frac{n \cdot R_2}{R_1} \quad (7); \qquad Bi_N = Bi_M \tag{8}$$

Se calculează: $R_1' = 618$ kΩ; $R_2' = 656$ kΩ; $C_{cr} = 612\mu F$.

Pentru determinarea cîmpurilor de temperaturi în piesă și lingotieră se procedează astfel: conectăm condensatoarele C_1 la tensiunea U_t, C_{cr} la tensiunea U_1 și C_2 la U_{lf}, iar după încărcarea lor (într-un timp de cca. 20 s), se deconectează sursele de tensiune și se conectează modelul formei la modelul piesei, iar partea exterioară a modelului formei se conectează la masă. Pe un voltmetru conectat în punctul A, se citesc periodic tensiunile, înregistrîndu-se valoarea lor și a intervalelor de timp pentru care se fac citirile. Analog se procedează și pentru punctele B, C, D, E, F, G. Solidificarea lingoului s-a terminat în momentul cînd în punctul D s-a ajuns la tensiunea U_s. Temperaturile se citesc direct pe scara voltmetrului.

Pentru determinarea timpului real de solidificare, se folosește egalitatea dintre criteriul Fourier al piesei și al modelului:

$$F_{0p} = F_{0M} \tag{9}$$

$$F_{0p} = \frac{a' \cdot tp}{K^2} = \frac{3{,}72 \cdot 10^{-6}}{(0{,}4)^2} \cdot t_p \tag{10}$$

$$F_{0M} = \frac{t_M}{C_1 \cdot nR_2 \cdot n} = \frac{1}{100 \cdot 10^{-6} \cdot 3{,}5^2 \cdot 10^5} t_M \tag{11}$$

Datele obținute sînt prezentate în tabelul 1 și tabelul 2, iar reprezentarea grafică a acestora în figura 2 și figura 3.

Tabelul 1

Timpii de solidificare

	A	B	C	D
x(m)	0,0715	0,2155	0,3595	0,5035
T_M(s)	7	56	171	356
t_p(s)	246	1965	6000	12491

Tabelul 2

Cîmpurile termice din lingou și lingotieră determinate experimental

x(m) / t(min)	A 0,0715	B 0,2155	C 0,3595	D 0,5035	E 0,03	F 0,09	G 0,15
50	1305	1460	1525	1560	665	490	385
100	1270	1425	1690	1525	700	570	475
150	1260	1405	1470	1505	715	610	525
200	1250	1380	1450	1490	745	660	590
250	1240	1360	1430	1475	770	695	635
300	1225	1340	1410	1465	785	725	665

Scanned with OKEN Scanner

Comparînd rezultatele experimentale cu cele teoretice, rezultă că ele sînt apropiate valoric, eroarea care se introduce fiind sub 5%.

Cu ajutorul aparatului pentru modelarea electroanalogică, se pot face aceleași determinări pentru studiul cîmpului de temperatură ca și cele realizate cu aparatul pentru modelarea hidraulică /4/, obținîndu-se o precizie mai mare.

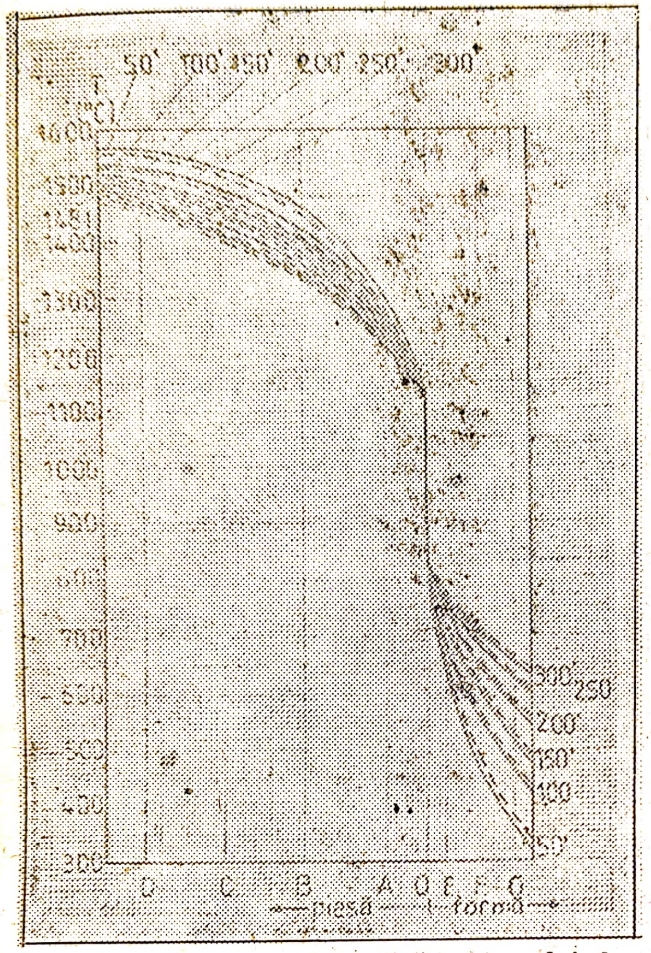


Fig. 2. — Reprezentarea grafică a cîmpului de temperatură obținut teoretic și experimental prin modelare electrică

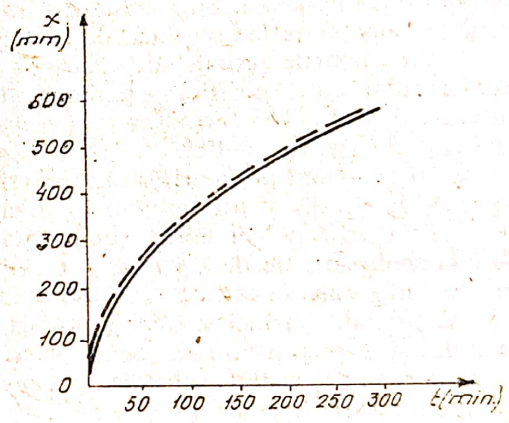


Fig. 3 — Reprezentarea grafică a stratului solidificat, teoretic și experimental prin modelare electrică

Modelarea electroanalogică are avantajul luării în considerare a proprietăților termofizice ale aliajului și formei de turnare în funcție de temperatură precum și a dezvoltării căldurii latente de solidificare între liniile lichidus-și solidus.

BIBLIOGRAFIE

1. *Bratu, C.* : ș. *a.*, Poiectarea unui calculator analogic electric pentru studiul solidificării lingourilor și pieselor turnate din aliaje feroase și neferoase, Rev. Metalurgie, nr. 9, 1985
2. *Sofroni, L.* ; ș. *a.*, Turnarea prin cădere liberă în forme metalice Editura tehnică, București 1983
3. *Rîjikov, A. A.*, Bazele teoretice ale turnării, Editura tehnică, București, 1957
4. *Calancia, Ov.* ; ș. a., *Dănilă R., Luchian Dorina* Determinarea curbelor de variație ale temperaturii din piesa și forma metalică, după turnare, utilizînd modelarea hidraulică a procesului, de solidificare, Sesiunea de comunicări științifice, Bacău, mai 1986
5. *Dănilă R., Luchian D.* ș. a. — Cercetări privind regenerarea amestecurilor de formare cu
5. *Dănilă R., Luchian D.* ș. a. — Cercetări privind regenerarea amestecurilor de formare cu autoîntărire la rece pe bază de rășini, sintetice, la turnarea pieselor mari din fontă, Suceava, 1985.
6. *Dănilă P., Luchian D.* ș. a. — Studiul proprietăților fizico-mecanice ale pieselor din fontă turnate în forme realizate din amestecuri cu autoîntărire la rece utilizînd nisip regenerat, Suceava, 1985.

Scanned with OKEN Scanner

OBȚINEREA ÎN LABORATOR A UNOR COMPUȘI MACROMOLECULARI

Prof. *VOINEA ANA** Iași

Introducere

Industria polimerilor a cunoscut în ultimii ani o dezvoltare continuă și ascendentă, atît în țara noastră cît și pe plan mondial.

Datrită proprietăților lor și a prețului de cost redus, masele plastice iau locul cu succes materialelor tradiționale. În acest sens este semnificativă dinamica producției de materiale plastice pe cap de locuitor, luată comparativ cu cea de oțel.

Dacă în 1967 era de 4,7 kg pe cap de locuitor, iar ceà de oțel de 17 kg pe locuitor, în 1980 a ajuns de 20 kg materiale plastice și 25 kg oțel, iar pentru anul 2000 se prevede 200 kg materiale plastice și 41 kg oțel pe locuitor.

Programul-directivă de cercetare științifică, dezvoltarea tehnologică și de introducere a progresului tehnic în perioada 1981—1990 și direcțiile principale pînă în anul 2000 prevăd în domeniul polimerilor și fibrelor sintetice, continuarea cercetării pentru realizarea unor polimeri și copolimeri cu caracteristici superioare, polimeri termorezistenți, elastomeri termoplastici, cu folosință în construcția de mașini și electrotehnică, fire și fibre sintetice cu proprietăți asemănătoare fibrelor naturale. Se vor intensifica, de asemenea, cercetările în domeniul polimerilor, fire lor și fibrelor sintetice pe bază de materii prima nepetrochimice.

Preocupările actuale sînt axate pe elaborarea unor tehnologii de obținere a unor polimeri stereoregulați, atît plastici — polietna și polipropena, cît și elastomeri — poliizoprenul, polibutadiena cis 1—4 și terpolimeri. De asemenea, se lucrează în domeniul elaborării unor noi catalizatori sterespeocifici.

În domeniul polimerilor elestomeri s-a elaborat o tehnologie de obținere a unui polimer pe bază de $C_2—C_3$ și un component dienic care este în curs de valorificare.

Eforturile de cercetare sînt îndreptate în sensul laborării unor noi tipuri de elastomeri fie homopolimeri, fie de tip bloc — copolimeri cu proprietăți superiare.

În domeniu elastomerilor, eforturilor sînt îndreptate către obținerea unor catalizatori care să permită obținerea unor polimeri cu conținut maxim de structură cis — în cazul izoprenului și a polibutadinei. Se urmărește, de asemenea, obținerea unor bloc — copolimeri elastomeri cu proprietăți speciale, de exemplu, care pot fi prelucrați prin procedee clasice și care nu mai necesită vulcanizare.

Scopul lucrării

Lucrarea își propune observarea în laborator a modului de desfășurare a reacțiilor de polimerizare în vederea obținerii polistirenului, poliacrilonitrilului, poliacetatului de vinil, acrilamidei, novolacului, bachelitei și copolimerizarea stirenului cu anhidridă maleică.

1. Obținerea polistirenului

a) prin polimerizare în bloc

Material necesar: stiren, peroxid de benzoil, o eprubetă, un termometru, baie de apă, un trepied, sită, un bec de gaz.

Mod de lucru; Se iau 4 ml stiren într-o eprubetă în care se adaugă 0,5 gr peroxd de benzoil. Se încălzește în baia de apă, Se adaugă eventual și un colorant organic.

b) prin polimerizare în suspensie

Material necesar: stiren, peroxid de benzoil, pahar, termometru, baghetă de sticlă, trepied, sită, bec, stiren, fosfat neutru de sodiu 10% hidroxid de amoniu concentrat, hidroxid de sodiu2%, clorură de calciu 10%, apă distilată.

Mod de lucru: Într-un pahar se introduc 12 ml stiren, 2 ml NaOH și 5 ml apă. Într-un alt pahar se face un amestec de 22 ml apă distilată, 0,36 ml fosfat de sodiu, 0,5 ml hidroxid de amoniu. Acest amestec se adugă sub agitare treptat peste amestecul inițial. La o temperatură de 80—85°C se mai adaugă tot sub agitare continuă, treptat 6 ml apă distilată cu 0,75 ml clorură de calciu 10%. Separat se prepară un amestec de 10 ml. stiren cu 1,2—2 g peroxid de benzoil și se adaugă în amestecul inițial sub agitare contiuă timp de 15—20 minute, se agită pînă cînd apar perlele de polimer.

Liceul industrial "AL. I. CUZA,,

Scanned with OKEN Scanner

2. Obținerea poliacrilonitrilului.

a) prin polimerizare în bloc

Materiale necesare : balon agitator, refrigerent ascendent, termometru, acrilonitril, inițiator, pîlnie, baie de apă.

Modul de lucru : Polimerizarea în masă (bloc) sau soluție poate fi executată într-un balon de dimensiune convenabilă prevăzut cu un agitator mecanic, refrigerent ascendent răcit cu apă și termometru.

Pentru adăugarea monomerului sau a inițiatorului balonul trebuie prevăzut cu o pîlnie de picurare.

Temperatura va fi controlată cu ajutorul unei băi cu apă rece care poate fi ușor ridicată sau coborîtă.

b) prin polimerizare în suspensie

Materiale necesare : 53 g acrilonitril, 900 g apă distilată, 0,029 g H_2SO_4, sistem redox (1,71 g peroxidisulfrat de sodiu sau amoniu) în 50 ml H_2O și 0,71 g metabisulfit de sodiu în 50 ml H_2O.

Modul de lucru : Se introduce înbalon apa și sodiul. După 15 minute acrilonitrilul este adăugat cu agitare. Se adaugă apoi încet soluția de peroxidisuflat de sodiu, urmată de metabisulfit de sodiu, menținîndu-se temperatura constantă la 35°C. În cîteva minute polimerul începe să precipite. Reacția este lăsată să coutinue 3—4 ore, după care polimetrul este filtrat pe o pîlnie Buchner și spălat cu apă distilată și metanol (1000 ml : 160 m)· Polimerul este uscat la 70°C în etuvă, 16 ore.

Randamentul este de 48 g (92%).

c) prin polimerizarea în emulsie

Materiale necesare : 300 ml H_2O 40 g laurilsulfat de sodiu, 20 ml H_2SO_4 0,1 *n*, 800 g acrilonitril, 4 g peroxidisulfat de amoniu (sodiu) în 50 ml H_2O, 1,82 g metabisulfit de sodiu în 50 ml H_2O
Mod de lucru : Apa emulgatorul și acidul sulfuric se adaugă într-un balon menținut la 35°. Se adaugă apoi acrilonitrilul sub agitare.

După ce se formează emulsia (aproximativ 10 minute) se adaugă soluțiile de în inițiator. Temperatura se menține la 35°C prin răcire în timpul primei ore și apoi prin încălzire. Reacția a completă în cel mult 3 ore.

Polimerul se filtrează.

3 Obținerea poliacetatului de vinil

a) prin polimerizare în soluție

Materiale necesare : acetat de vinil, metanol, peroxid de benzoil sau alt inițiator de polimerizare radicalică.

Modul de lucru : Într-un balon se adaugă acetatul de vinil și metanol (85,15). Apoi se adaugă inițiatorul. După un timp se obține polimerul (poate dura pînă la 16 ore).

b) prin polimerizarea în emulsie

Materiale necesare : acetat de vinil și apă (80 : 100), emulgator (alcool polivinilic) inițiator peroxidisulfat, peroxizi organici parțial solubili în apă.

Modul de lucru : Într-un balon se pun acetat de vinil, apa și emulgatorul (2—6). După ce se formează emulsia se adaugă inițiatorul (0,5—1,5 g). Temperatura 72—73°C.

4. Polimerizarea acrilamidei

Polimerizarea prin radicali liberi în soluție

Materiale : acrilamida, peroxid de hidrogen, alcool izopropilic, solvent organic, balon, baie.
Mod de lucru : Soluția 10% monomer în apă, se catalizează cu 1% H_2O_2, iar apoi este încălzită 2 ore la 90°C. Uneori se adaugă un agent de transfer în lanț (alcool izopropilic) petru a reduce masa moleculară.

Se pot utiliza ca medii de reacție solvenți organici care sînt solvenți pentru monomer Polimerul în acest caz precipită.

5. Copolimerizarea stirenului cu anhidridă maleică

Materiale necesare: stiren, anhidridă maleică, balon, trepied, baie de apă, bec de gaz, clește, stativ.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru : Se introduc 11 ml stiren în balon împreună cu 9g anhidridă maleică, precum şi 0,5—1 g proxid de benzoil. Amestecul se încălzeşte, agitînd pînă la dizolvarea anhidridei maleice.

Atenţie !

Reacţia decurge violent. Balonul trebuie prins cu un cleşte pe stativ, pentru evitarea arsurilor cu vapori de stiren.

6. Condensarea fenolului cu aldehidă formică

a) Obţinerea novolacului

Materiale necesare : 2,5 g fenol, formol, capsulă de porţelan, HCl concentrat.
Modul de lucru : Într-o capsulă de porţelan se adaugă 2,5 g fenol şi 5 ml. formol 40 %. Se încălzeşte pînă la fierbere. Nu se observă nici o reacţie chimică. Se întrerupe încălzirea şi se adaugă 6—7 picături de HCl concentrat. Se produce o reacţie chimică şi se obţine un lichid tulbure, care se separaă în două straturi : un strat superior apos şi un strat inferior uleios. După îndepărtarea stratului apos se toarnă lichidul ulieos pe o placă de sticlă. Prin răcire se obţine o masă galben deschis care poate fi modelată — care este novolacul.

b) Obţinerea bachelitei

Materiale necesare : fenol, formol, capsulă, NaOH 40 %, sită, baghetă, bac.
Modul de lucru : Într-o capsulă se introduc 2,5 g fenol, 7,5 ml formol şi 1,5 ml soluţie NaOH 40 %. Se încălzeşte agitînd continuu cu o baghetă. Se obţine un lichd cu două straturi. Se separă stratul apos. Se încălzeşte apoi capsula pînă ce lichidul uleios de culoare închisă devine vîscos şi galben.

Prin răcire se obţine o masă galben închis, bachelita.

DETERMINAREA TENSIUNILOR ELECTROMOTOARE ŞI A POTENŢIALELOR DE ELECTROD DIN DATE TERMODINAMICE

Lect. dr.. *V. VOICULESCU*, Craiova

Tensiunile electromotoare E şi potenţialele de electrod ($\varepsilon_{oxid}, \varepsilon_{red}$) sînt mărimi electrochimice de primă importanţă. Ele pot fi calculate din date termodinamice tabelate : entalpii libere standard de formare ($\Delta G^0_{f,298}$), călduri standard de formare ($\Delta H^0_{f,289}$) şi entropii absolute sau relative standard (S^0_{289}).

Mărimile termodinamice menţionate sînt tabelate pentru condiţii standard de temperatură şi presiune ($t = 25°C$, $p = 1$ atm), la concentraţii ale speciilor ionice de 1 mol/litru (v. şi RFC 2/1981, p. 41—55).

Din acestea se pot calcula tensiunile electromotoare standard (E^0_{289}) respectiv potenţialele standard de electrod ($\varepsilon^0_{298,\,oxid}$, $\varepsilon^0_{280,\,red}$; acestea se vor nota în continuare cu ε^0_{oxid} şi ε^0_{red}).

Relaţiile de calcul sînt cele cunoscute :

$$\Delta G^0_{89} = - zE^0_{298}F \qquad (1)\,; \qquad (\Delta G^0_{289})_{oxid} = z\,\varepsilon^0_{oxid}F \qquad (2)$$

$$(\Delta G^0_{298}) = - z\,\varepsilon^0_{red}F \qquad (3)$$

unde :

ΔG^0_{289} — variaţia de entalpie liberă pentru reacţia redox, care se poate realiza în pilă ;
$(\Delta G^0_{289})_{oxid}$ — variaţia de entalpie liberă a reacţiei de oxidare, care are loc la anod ;
$(\Delta G^0_{289})_{red}$ — idem, pentru reacţia de reducere de la catod ;
z — numărul de electroni implicaţi în proces ;
F — numărul lui Faraday ($F = 96\,500$ C/mol) ;
zF — cantitatea de electricitate care străbate circuitul.

Relaţia (1) se interpretează astfel : produsul (zFE^0_{298}) reprezintă energie electrică consumată pentru deplasarea sarcinii zF prin circuitul exterior şi prin pilă, sub o tensiune egală

Scanned with OKEN Scanner

cu tensiunea electromotoare (E^0_{298}). Această mărime reprezintă de fapt lucrul electric al pilei, sau energie electrică debitată de pilă. Din punct de vedere termodinamic ea este egală cu ΔG^0_{298} (finitatea normală standard). Dacă $\Delta G^0_{298} < 0$, atunci gradul de transformare a reactanţilor în produse este mare şi $E^0_{298} > 0$. Invers pentru situaţia în care $\Delta G^0_{298} > 0$, cînd $E^0_{298} < 0$ şi echilibrul reacţiei redox este deplasat spre reactanţi.

Însumînd reacţiile care au loc la cei doi electrozi, rezultă reacţia redox în pilă. De aceea se poate scrie :

$$\Delta G^0_{298} = (\Delta G^0_{298})_{oxid} + (\Delta G^0_{298})_{red} \tag{4}$$

sau :

$$E^0_{298} = \varepsilon^0_{oxid} + \varepsilon^0_{red} \tag{5}$$

Dar entalpia liberă de proces (ΔG^0_{298}) se poate calcula din entalpiile libere standard de formare ($\Delta G^0_{f,\,298}$) ale substanţelor respectiv speciilor ionice :

$$\Delta G^0_{298} = (\Sigma \nu_i \Delta G^0_{f,\,298,\,i})_{prod} - (\Sigma\, \nu_i \Delta G^0_{f,\,298,\,i})_{react} \tag{6}$$

ν_i — coeficient stoechiometric

Această relaţie se poate folosi şi la calculul lui $(\Delta G^0_{298})_{oxid}$ sau $(\Delta G^0_{298})_{red}$.

O altă cale pentru calculul tensiunii electromotoare corespunzătoare reacţiei generale din pilă, ar fi aceea prin care se pleacă de la călduri standard de formare ($\Delta H^0_{f,\,298}$) respectiv entropii standard (S^0_{298}). Relaţiile sînt cele uzuale :

$$\Delta G^0_{298} = \Delta G^0_{298} - 298\,\Delta\, S^0_{298} \tag{7}$$

$$\Delta H^0_{298} = (\Sigma\, \nu_i\, \Delta H^0_{f,\,298,\,i})_{prod} - (\Sigma\ \nu_i\ \Delta\, H^0_{f,\,298,\,i})_{react} \tag{8}$$

$$\Delta S^0_{298} = \Sigma\, \nu_i\, S^0_{298,\,i})_{prod} - (\Sigma\, \nu_i\, S^0_{298,\,i})_{react} \tag{9}$$

Semnificaţia mărimilor este cea din manual. Pe această cale se pot obţine informaţii suplimentare cu privire la caracterul termic al reacţiei (exotermă sau endotermă).

În continuare se vor da cîteva exemple de calcul.

P.1 Într-un acumulator cu plumb, la electrozi au loc reacţiile :

$$(-)\ Pb_{(s)} + SO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2e^-$$

$$(+)\ PbO_{2(s)} + SO^{2-}_{4(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

Reacţia generală este :

$$Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + 2SO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

a) Folosind entalpii libere standard de formare, să se calculeze potenţialele corespunzătoare celor doi electrozi şi tensiunea electromotoare a pilei.

b) Scrieţi pila corespunzătoare reacţiei generatoare de curent.

Se dau :

	$PbSO_{4(s)}$	$H_2O_{(l)}$	$PbO_{2(s)}$	$Pb_{(s)}$	$SO^{2-}_{4(aq)}$	$H^+_{(aq)}$
$\Delta G^0_{f,298}$, kJ/mol	−811,2	−237,2	−219,0	0	−742,99	0

R.1 a) $(\Delta G^0_{298})_{oxid} = -811,2 + 742,99 = -68,21$ kJ

$$\varepsilon^0_{oxid} = \frac{68,21.1000}{2.96\ 500} = 0,35\ V$$

$$(\Delta G^0_{298})_{red} = -811,2 - 2.257,2 + 742,99 + 219 = -323,6\ kJ$$

$$\varepsilon^0_{red} = \frac{323.6.1000}{2.96\ 500} = 1,68\ V$$

$$\Delta G^0_{298} = 2.811,2 - 2.237,2 + 2.742,99 + 219 = -391,9\ kJ$$

$$E^0_{298} = \frac{291.8.1000}{2.96\ 500} = 2,03\ V$$

Din aceste calcule se deduc 2 concluzii importante :

— la electrodul negativ, unde are loc oxidarea, potențialul poate fi negativ sau pozitiv ;

— înmulțind reacția de la anod cu (—1), produsele se transformă în reactanți, iar ΔG^0_{298} și potențialul de electrod schimbă semnele. Procesul de electrod devine de reducere și $\varepsilon^0_{oxid} = -\varepsilon^0_{red}$. Evident, același lucru se întîmplă și la catod.

b) $(-)\ Pb/PbSO_4,\ SO_4^{2-}\ //\ PbO_2,\ H^+,\ SO_4^{2-},\ PbSO_4/Pt\ (+)$

P.2 Folosind căldurile standard de formare și entropiile (absolute sau relative) standard, să se calculeze pentru reacția generală din acumulatorul cu plumb următoarele mărimi :

a) căldura standard de reacție, ΔH^0_{298} ;

b) entropia standard de reacție, ΔS^0_{298} ;

c) afinitatea normală standard, ΔG^0_{298} ;

d) tensiunea electromotoare ΔE^0_{298} a pilei.

Se dau :

	$Pb_{(s)}$	$PbO_{2(s)}$	$PbSO_{4(s)}$	$H_2O_{(l)}$	$H^+_{(aq)}$	$SO^{2-}_{4(aq)}$
$\Delta H^0_{f,298}$, kJ/mol	0	−276,6	−981,1	−258,48	0	−907,51
S^0_{298}, J/(mol. K)	64,9	76,44	147,28	69,96	0	17,2

R.2 a) $\Delta H^0_{298} = -2.918{,}2 - 2.285{,}82 + 2.907{,}51 + 276{,}6 = -316{,}3$ kJ (exo). Această căldură s-ar degaja dacă reacția chimică ar fi efectuată într-un calorimetru.

b) $\Delta S^0_{298} = 2.147{,}28 + 2.69{,}96 - 2.17{,}2 - 76{,}44 - 64{,}9 = 258{,}7$ J/K

c) $\Delta G^0_{298} = -316{,}3 - 0{,}2982 \cdot 258{,}7 = -393{,}4$ kJ

d) $$E^0_{298} = \frac{293{,}4 \cdot 1000}{2.96\,500} = 2{,}04 \text{ V}$$

P. 3 În pila Daniell au loc reacțiile :

$$(-)\ Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$
$$(+)\ Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ e \rightarrow Cu_{(s)}$$
$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

Folosind entalpii libere standard de formare, să se calculeze potențialele corespunzătoare celor doi electrozi și tensiunea electromotoare a pilei. Se dau :

	$Zn^{2+}_{(aq)}$	$Cu^{2+}_{(aq)}$	$Zn_{(s)}$	$Cu_{(s)}$
$\Delta G^0_{f,298}$, kJ/mol	−147,21	−64,98	0	0

R.3 $(\Delta G^0_{298})_{oxid} = -147{,}21$ kJ ; $$\varepsilon^0_{oxid} = \frac{147{,}21_1 \cdot 1000}{2 \cdot 96\,500} = 0{,}763 \text{ V}$$

$$(\Delta G^0_{298})_{red} = -64{,}98 \text{ kJ} ; \quad \varepsilon^0_{red} = \frac{64.98.1000}{2.96\,500} = 0{,}337 \text{ V}$$

$$\Delta G^0_{298} = -147{,}21 - 64{,}98 = -212{,}2 \text{ kJ}$$

$$E^0_{298} = \frac{212{,}2 \cdot 1000}{2.96\,500} = 1{,}10 \text{ V}$$

Scanned with OKEN Scanner

P.4 Oxidarea acidului clorhidric cu permanganat de potasiu în soluție apoasă are loc după reacția:

$$2KMnO_4 + 16\ HCl \Rightarrow 2\ KCl + 2\ MnCl_2 + 5\ Cl_2 + 8\ H_2O$$

a) Să se scrie reacția chimică în modul în care are loc în pilă, inclusiv procesele care au loc la electrozi;

b) Scrieți pila corespunzătoare reacției generatoare de curent și precizați polaritatea acesteia;

c) Folosind entalpii libere standard de formare, calculați tensiunea electromotoare a pilei și potențialele de electrod. Concentrațiile speciilor ionice se consideră 1 *m*.

Se dau:

	$MnO_{4(aq)}^-$	$H_{(aq)}^+$	$Cl_{(aq)}^-$	$Mn_{(aq)}^+$	$Cl_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
$\Delta G_{f,298}^0$, kJ/mol	−425,1	0	−131,17	−223,4	0	−237,2

R.4 a) $2MnO_{4(aq)}^- + 16H_{(aq)}^+ + 10\ Cl_{(aq)}^- \Rightarrow 2Mn_{(aq)}^+ + 5Cl_{2(g)} + 8H_2O_{(l)}$

$$\begin{cases} (+)\ 2MNO_{4(aq)}^- + 16\ H_{(aq)}^+ + 10\ e^- \Rightarrow 2Mn_{(aq)}^+ + 8H_2O_{(l)} \\ ((-)\ 10\ Cl_{(aq)}^- \Rightarrow 5Cl_{2(g)} + 10\ e \end{cases}$$

sau, după simplificare:

$$\begin{cases} (+)\ MnO_{4(aq)}^- + 8H_{(aq)}^+ + 5\ e \Rightarrow Mn_{(aq)}^+ + 4H_2O_{(l)} \\ (-)\ 2\ Cl_{(aq)}^- \Rightarrow Cl_{2(g)} + 2e \end{cases}$$

b) $(-)\ Pt/Cl_{2(g)},\ Cl^-//H^+,\ Mn^{2+},\ MnO_4^-/Pt(+)$

c) $(\Delta G_{298}^0)_{oxid} = 2.131,17 = 262,3$ kJ; $\varepsilon_{oxid}^0 = -\dfrac{262,2 \cdot 10^3}{2.96\,500} = -1,26V$

$(\Delta G_{298}^0)_{red} = -223.4 - 237,2 \cdot 4 + 425,1 = -747,1$ kJ

$\varepsilon_{red}^0 = \dfrac{747,1 \cdot 10^3}{5.96\,500} = 1,55$ V

$\Delta G_{298}^0 = -2.223,4 - 8.237,2 + 10.131,17 + 2.425,1 = -182,5$ kJ

$E_{298}^0 = \dfrac{182,5 \cdot 1000}{10.96\,500} = 0,19$ V

P.5 Se consideră reacția de disproporționare a cloratului de potasiu, în soluție apoasă, concentrațiile speciilor ionice fiind 1*m*:

$$4KClO_3 \rightarrow 3\ KClO_4 + KCl$$

a) Să se precizeze reacțiile care au loc la electrozi, inclusiv ecuația procesului generator de curent;

b) Scrieți pila corespunzătoare reacției generale:

c) Folosind entalpii libere standard de formare, să se calculeze valorile potențialelor de electrod și a tensiunii electromotoare.

Se dau:

	$H_{(aq)}^+$	$ClO_{4(aq)}^-$	$ClO_{3(aq)}^-$	$Cl_{(aq)}^-$	$H_2O_{(l)}$
$\Delta G_{f,\ 88}^0$, kJ/mol	0	−10,75	−2,59	−131,17	−237,2

R.5 a) $(-)\ 3ClO_{3(aq)}^- + 3H_2O_{(l)} \Rightarrow 3ClO_{4(aq)}^- + 6H_{(aq)}^+ + 6e$

$(+)\ ClO_{3(aq)}^- + 6H_{(aq)}^+ + 6e \Rightarrow Cl_{(aq)}^- + 3H_2O_{(l)}$

$4ClO_{3(aq)}^- \Rightarrow 3ClO_{4(aq)}^- + Cl_{(aq)}^-$

b) $(-)\ Pt/ClO_4^-,\ ClO_3^-,\ H^+//H^+,\ Cl^-,\ ClO_3^-/Pt\ (+)$

c) $(\Delta G_{298}^0)_{oxid} = 687\text{-}1$ kJ; $\varepsilon_{oxid}^0 = -1,19$ V

$(\Delta G_{298}^0)_{red} = -840,2$ kJ; $\varepsilon_{red}^0 = 1,45$ V

$\Delta G_{298}^0 = -153,1$ kJ; $E_{298}^0 = 0.264$ V

Scanned with OKEN Scanner

P.6 În elementul galvanic uscat Leclanche, reacţia generatoare du curent est:

$$Zn_{(s)} + 2NH_{4(aq)}^{+} + 2Cl_{(aq)}^{-} + 2MnO_{2(s)} \rightarrow Zn_{(aq)}^{+} + 2Cl_{(aq)}^{-} + Mn_2O_{3(s)} + 2NH_{3(g)} + H_2O_{(l)}$$

Să se calculeze tensiunea electromotoare standard a pilei. Se dau:

	$Zn_{(s)}$	$MnO_{2(s)}$	$Mn_2O_{3(s)}$	$NH_{3(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$Zn^{2+}_{(aq)}$	$NH^{+}_{4(aq)}$
$\Delta H^0_{f,298}$, $\frac{kJ}{mol}$	0	−519,65	−959,81	−46,19	−285,84	−152,42	−132,80
S^0_{298}, $\frac{J}{mol.\ K}$	41,59	52,14	110,64	192,50	69,96	−106,48	112,84

R.6 $\Delta H^0_{298} = -185{,}55$ kJ; $\Delta S^0_{298} = 85{,}28$ J/K; $\Delta G^0_{298} = -211{,}0$ kJ

$E^0_{298} = 1{,}1$ V

Rezultatul corect este $E^0_{298} \simeq 1{,}5$ V. Diferenţa se poate explica: astfel:

— foarte probabil că reacţia generatoare de curent este de fapt puţin diferită. În diverse manuale se indică formarea MnO(OH) în loc de Mn_2O_3, respectiv a $Zn(NH_3)_2Cl_2$ în loc de $ZnCl_2$;

— calculele au fost făcute admiţînd că concentraţia speciilor ionice este 1*m*, în realitate concentraţiile sînt mult mai mari, electrolitul avînd forma unei paste.

APLICAŢII ALE COMBINATORICII ÎN CHIMIE (III)

Prof. *GHIURU ION**, Pătîrlagele

1. Număraţi stereoizomerii EZ a ai unei poliene cu *n* legături duble, continuu conjugate, neramificate, avînd la capete perechi identice de substituenţi:

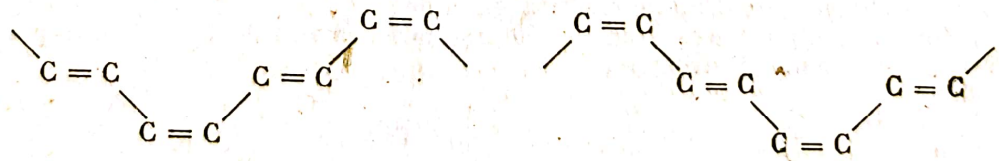
$$-CH = CH- \ldots (-CH = CH-) \ldots -CH = CH-$$

Rezolvare

a) cazul *n* par dacă perechile de substituenţi din capete sînt diferite, numărul steroizomerilor este 2^n. Pentru situaţia din problemă stereoizomerii sînt de două tipuri:

1. EZ—ZE 2. EZ—EZ identic cu ZE—ZE

cei de tipul 2, cu secvenţe diferite considerate începînd de la planul central, de o parte şi alta a acestuia, vor fi identici cu cei „imagine în oglindă"



aşa cum se constată prin răsucire cu 180°.

Cei de tipul 1 cu secvenţe identice considerate începînd de la planul central sînt în număr de $2^{n/2}$, iar cei de tipul 2:

$$(2^n - 2^{n/2})/2.$$

astfel încît numărul total S_n al steroizomerilor este:

$$S^n = 2^{n/2} + (2^n - 2^{n/2})/2 = 2^{n/2-1}(2^{n/2} + 1).$$

Cazuri particulare: $S_2 = 3$; $S_4 = 10$; $S = 36$

* Liceul nr. 1.

Scanned with OKEN Scanner

b) cazul n impar; se procedează în același mod, dar ținînd cont de cele două posibilități E și ale grupării centrale:

$$S_n = 2 \cdot 2^{(n-1)/2} + [2^n - 2^{(n+1)/2}]/2 = 2^{(n-1)/2}[2^{(n-1)/2} + 1].$$

Cazuri particulare: $S_3 = 6$, $S_4 = 20$.

2. Numărați peptidele ce conțin condensate 4 molecule de valină, 3 de alanină și o moleculă de glicocol și îndeplinesc condiția strucurală suplimentară: a/ au un număr maxim de legături peptidice ALA—VAL
b) nu au legărri ALA—GLI c/ satisfac ambele condiții anterioare.

Rezolvare

a) se pot forma 5 legătri ALA-VAL; permutările cu repetiție ce se pot realiza cu aceste grupări și aminoacizii rămași sînt în număr de:

$$5!3! = 20 \text{ peptide.}$$

b/ este posibilă o singură legătură ALA—GLI, deci numărul peptidelor ce au legături ALA—GLI este:

$$7!/4!/2! = 105.$$

Deci numărul celor ce nu au astfel de legături: $(8!/4!3!) - 105 = 175$.

c/ se observă că condiția de la punctul a/ implică condiția de la punctul b/, deci numărul peptidelor este 20.

3. Considerăm un compus ciclic saturat cu n atomi de carbon în ciclu, de fiecare din cei n atomi de carbon fiind legate perechi diferite de substaituenți de tipul (H, X_n), substituentul X_n fiind totdeauna altul. Se cere: a/ numărul izomerilor de poziție rezultați prin schimbarea pozițiilor perechilor de substituenți. b/ numărul stereoizomerilor geometrici și optici ai unuia din izomerii de poziție. c/ numărul stereo-izometrilor dacă toate perechile sînt identice de tip (H, X), iar n este impar.

Rezoivare

a/ considerăm o pereche de substituenți fixă, deci permutările celorlalte $(n-1)$ perechi în ambele sensuri de parecurgere a ciclului vor fi $(n-1)!$ Numărul izomerilor de poziție este numărul acestor permutări, considerate pentru un singur sens de prcurgere a ciclului: $n!/2n = (n-1)!/2$.

b/ stereoizomerii au substituenții din cadrul perechilor (H, X_n) dispuse de o parte și de alta a ciclului. Toți au activitate optică fiind totodată și stereoizomeri EZ: nu sînt posibile forme mezo. Numărul stereoizomerilor optic activi este 2^n, grupați în 2^{n-1} perechi de antipozi optici în care sensul de parcurgere a ciclului este opus. Numărul stereoizomerilor geometrici este evident 2^{n-1} cîte unul din fiecare perechi de enantiomeri, sensul de parcurgere a cicliului neavînd importanță.

c/ împărțim stereoizomerii în două categorii:

— simetrici față de planul central de simetrie ce trece printr-un vîrf și mijlocul laturi opuse (forme mezo). Deoarece sînt $(n-1)/2$ poziții de o parte a acestui plan, numărul modurilor distincte de dispunere a substituenților X de o parte și alta a planului ciclului este $2^{(n-1)/2}$. Luînd în considerație și cele două dispuneri posibile ale substituenților perechii atomului de carbon din planul central, numărul se dublează, $2^{(n+1)/2}$, însă deoarece stereoizomerii rezultați sînt identici doi cîte doi:

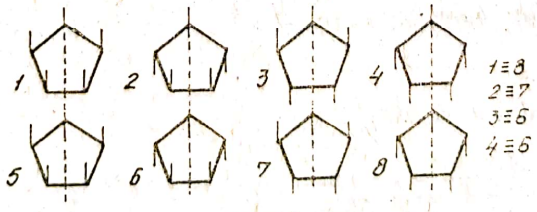


Fig. 1

numărul M_n al formelor mezo va fi: $M_n = 2^{(n-1)/2}$

— nesimetrici față de planul central, putînd fi neidentici sau identici între ei; dacă ciclul ar avea perechi diferite de substituenți numărul stereoizomerilor ar fi 2^n, iar dacă perechile sînt identice numărul stereoizomerilor ce se transformă în forme mezo este:

$$B_n = 2bn(M_n - 1) + 2.$$

deoarece configuraţiile formelor mezo (mai puţin una, corespunzînd structurii cis totale) pot fi parcurse în ambele sensuri de substituenţii $X_1, X_2, \ldots X_n$ începînd cu oricare dintre cei n atomi de carbon ai ciclului; dacă substituenţii X_i sînt identici numărul formelor mezo provenite din ele este de 2 n ori mai mic·

Rezultă că numărul N_n al stereoizomerilor nesimetrici, optic activi este cel mult diferenţa : $2^n - B_n$, din care o parte ar putea fi identici.

Dacă n este impar şi prim atunci strucura nu poate admite ca element de simetrie decît planul : nu sînt posibile axe de simetrie, ale căror ordine ar trebuie să fie factorii în care se descompune n. Analiza arată că şi aceste structuri sînt identice cîte 2 n, deci izomerii optic activi sînt în număr de : $A_n = N_n/2n$.

Numărul total al stereoizomerilor pentru n impar şi prim este :

$$S_n = M_n + A_n = 2^{(n-1)/2} + \{2^n - [2n(2^{(n-1)/2} - 1) + 2]\} = (2^n - 2)/2n + 1.$$

Cazuri particulare :

n impar, prim	2^n	$M_n = 2^{(n-1)/2}$	A_n	$S_n = \frac{2_n - 2}{2n} + 1$
3	8	2	0	2
5	32	4	0	4
7	128	8	2	10
11	2048	32	62	94
13	8192	64	252	316

Rezultat evident deoarece dacă din cei 2^n scădem stereoizomerii optic activi cis total, deci 2, cei rămaşi vor fi de 2 n ori mai puţini în situaţia perechilor identice de substituenţi; la acest număr adunăm 1, adică forma mezo ce corespunde structurii cis totale.

Pentru n impar şi neprim structura are şi axe de simetrie perpendiculare pe planul ciclului. Scriem pe n sub forma $n = A^a B^b \ldots X^x$ unde A, B, . . .X sînt prime. Numărul de structuri posibile ce au o axă de simetrie de ordinul A ar fi 2^A, iar dacă perechilie de substituenţi sînt identice se transformă în forme mezo în număr de : $M_A = (2^A - 2)/2A$. deoarece după ce scădem cele două structuri cis totale celelalte sînt identice în grupuri de cîte $2A$; acest număr este totdeauna întreg.

Pentru axele de ordinul A^a. va trebui să scădem numărul structurilor ce au axă de ordinul A. De exemplu pentru $n = 27 = 3^3$ axele de simetrie sînt de ordinele 3 şi 9. Numărul formelor mezo este :

$M_n = 2^{13} = 8192$ din care $M_3 = (2^3 - 2)/2 \cdot 3 = 1$; $M_9 = (2^9 - 2 - 6)/2 \cdot 9 = 28$.

Exemple numerice :

$n = 9$. $M_n = 2^4 = 16$ din care $M_3 = 1$.

$$A_9 = \frac{2^9 - 2 - 6 - 2 \cdot 9(16 - 1 - 1)}{2 \cdot 9} = 14; \qquad S_9 = 30.$$

$n = 15$. $M_n = 128$ din care $M_3 = 1$ $M_5 = 3$.

$$A_{15} = \frac{2^{15} - 2 - 6 - 30 - 2 \cdot 15(128 - 1 - 1 - 3)}{2 \cdot 15} = 968; \quad S_5 = 1096.$$

Scanned with OKEN Scanner

GENERALIZAREA CA NOȚIUNE ȘI METODA ÎN REZOLVAREA PROBLEMELOR DE CHIMIE CU AMESTECURI (II)

Ing. *VASILE DANIELA**, Ploiești

2. PROBLEME DE CHIMIE CU AMESTECURI CARE TRATEAZĂ COMBUSTIA HIDROCARBURILOR

Problemele de chimie cu amestecuri care tratează combustia hidrocarburilor (sau altor substanțe organice) se pot rezolva prin metoda generalizării, folosind algortimul de lucru dat în prima parte a aacestui articol.

În plus mai putem adăuga următoarele considerații cu privire la tipurile de probleme de această natură :

— de obicei combustia hidrocarburilor (sau în general a unor substanțe organice) se face în scopul determinării formulei moleculare a termenului respectiv și atunci se pune problema scrierii formulei moleculare generale a termenului și implicit a ecuației de ardere generale care are loc.

— combustia se poate face cu aer, cu oxigen (sau cu oxigen ozonizat) care se ia sau nu în exces față de cantitatea stoichiometric necesară în reație (excesul se regăsește întoteauna în amestecul gazos final).

— cînd se combustionează un amestec de substanțe organice care conține diferite cantități de componenți ce aprțin sau nu aceleiași serii, acestea se notează și în funcție de reacțiile care există între ele, se generalizează rezultatul ce trebuie determinat. Astfel se pot obține formule generale pentru masa moleclară medie și compoziția procentuală masică sau volumică a amestecului inițial și final.

A. Probleme rezolvate

1. Cu cît % scade prin răcire volumul gazelor de ardere obținute prin aprinderea unui amestec stoechiometric de aer și cicloalcan. Ce altă serie de hidrocarburi (în aceleași condiții) dă aceeași scădere de volum?

Rezolvare

Ecuația reacției de ardere a cicloalcanului de formulă generală C_nH_{2n} este :

$$C_nH_{2n} + 3n/2O_2 \rightarrow nCO_2 + n\,H_2O$$

Considerînd că s-a ars 1 mol d ciloalcan cu $3n/2$ moli O_2, în amestecul final (în condiții normale apa condensează) vom regăsi : n moli CO_2 și $4 \cdot 3n/2 = 6n$ moli N_2(respectiv : $7n \cdot 22,4 = 156,8n$ l).

Înainte de răcire, amestecul final mai conținea și n moli H_2O, deci avea : $7n + n = 8n$ moli gaze.

$$\text{Scăderea (\%vol)} = \frac{n}{8n} \cdot 100 = 12,5\,\%$$

Seria alchenelor, avînd aceeași formulă generală ca și seria cicloalcanilor, dă la răcirea amestecului final rezultat la combustie scădere de volum.

2. 592 g amestec echimolar ce conține cîte „n" moli din primii „n" alcani,se supun combustiei complete cu aer. Gazele rezultate se trec succesiv prin H_2SO_4 conc. și lapte de var (reacțiile fiind totale), rămînînd în final 1527 n l gaze.

Se cere : a) valoarea lui „n" și formulele alcanilor și izomerilor lor ; b) care a fost excesul de la combustie înainte și după fiecare din trecerile succesie.

Rezolvare

a) Considerînd că se arde cîte 1 mol din fiecare n-alcan, se poate face un calcul analog cu cel de la problema nr 1 rezolvată în cadrul pct. A al părții (I) din acest articol, din care rezultă formula generală de calcul pentru masa amestecului inițial format din cîte un mol din primii n-alcani :

$$S_n = \frac{[16 + 16 + 14(n-1)]n}{2} = n(7n + 9).$$

* Intreprinderea de detergenți D. E. R. O.

Scanned with OKEN Scanner

Însă, pentru a obține greutatea reală a amestecului inițial din cazul nostru, trebuie să multiplicăm cu n pe S_n.
Deci masa amestecului inițial $= n\ [n(7n + 9)] = n^2(7n + 9) = 592$; de unde rezultă; $n = 4$.
Alcanii vor fi deci: CH_4, C_2H_6, C_3H_8 și C_4H_{10}.
În continuare se pot scrie izomerii acestora.
b) După scrierea ecuațiilor reacțiilor de ardere a celor patru hidrocarbri se obțin următoarele rezultate:

1 O_2 consumați $= 1523{,}21$
1 O_2 introduși $= 15{,}232(100 + x)1$ unde: $x = \%O_2$ în exces
1 N_2 introduși $= 15{,}232(100 + x) \cdot 4 = 60{,}928\ (100 + x)\ 1\ N_2$

Din egalitatea:

$$15{,}232x + 60{,}928(100 + x) = 1527 \cdot 4 \text{ rezultă: } x = 0{,}2$$

Excesul de oxigen va fi de 0,2%.
Rezolvînd în continuare problema se obțin următoarele rezultate:
— gazele rezultate de la combust. conțin:
40 moli CO_2, 56 moli H_2O, 0,136 moli O_2, 272,544 moli N_2
Compoziția % moli acestora este: 10,849% CO_2; 15,189% H_2O; 0,037% O_2 și 73,924% N_2
Compoziția % greut. acestora este: 16,915% CO_2; 9,689% H_2O; 0,0418% O_2 și 73,354% N_2.
— după trecerea prin H_2SO_4 gazele nu vor mai conține H_2O și vor avea următoarea compoziție:
% moli: 12,793% CO_2; 0,0435% O_2 și 87,164% N_2
% greut.: 18,733% CO_2; 0,0462% O_2 și 81,221% N_2
— după trecerea prin lapte de var gazele vor conține:
% moli: 0,0498% O_2 și 99,9502% N_2
% greut.: 0,0569% O_2 și 99,9431% N_2

3. Prin arderea unui amestec C de hidrocarbură și oxigen se obține un amestec (în c. n) A de oxid și dioxid de carbon ce are volumul cu 20% mai mic decît cel inițial și care are nevoie pentru oxidarea completă la oxid, de o cantitate de oxigen egală cu cea din amestecul C. Știind că hidrocarbura este primul termen din seria din care face parte și că în urma combustiei se obțin și 144 g apă, să se afle: a) formula generală a seriei și izomerii hidrocarburii; b) volumeăe, masele și compozițiile (%vol și % greut) amestecurilor A și C.

Rezolvare:

a) Ecuațiile reacțiilor care au loc la arderea incompletă a hidrocarburii, sînt următoarele:

$$\begin{array}{cccc} a & a\left(\frac{x}{2} + \frac{y}{4}\right) & ax & a\frac{y}{2} \end{array}$$

$$C_xH_y + \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{4}\right)O_2 \rightarrow xCO + \frac{y}{2}H_2O$$

$$\begin{array}{cccc} b & b\left(x + \frac{y}{4}\right) & bx & b\frac{y}{2} \end{array}$$

$$C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right)O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O$$

$$\begin{array}{ccc} ax & 1/2ax & ax \end{array}$$

$$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$$

unde am notat cu: C_xH_y — formula hidrocarburii necunoscute
a — moli C_xH_y oxidați la CO
b — moli C_xH_y oxidați la CO_2
Conform celor date în problemă putem scrie egalitatea:

$1/2ax = a\left(\frac{x}{2} + \frac{y}{4}\right) + b\left(x + \frac{y}{4}\right)$ de unde rezultă: $a = b$ care se traduce prin aceea că amestecul A de CO și CO_2 este echimolar.

Scanned with OKEN Scanner

Moli amestec C(inițial) $= 2a + a\left(\frac{x}{2} + \frac{y}{4}\right) + a\left(x + \frac{y}{4}\right)$

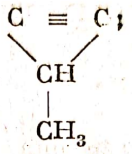
Moli CO și CO_2 obținuți $= 2$ ax
Astfel, putem scrie relația:

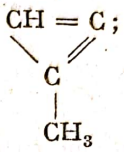
$$\frac{80}{100} 2a + a\left(\frac{x}{2} + \frac{y}{4}\right) + a\left(x + \frac{y}{4}\right) = 2ax \text{ de unde: } y = 2x - 4$$

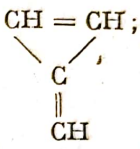
Formula generală a seriei din care face parte hidrocarbua necunoscută C_xH_y este: C_xH_{2x-4} (cea corespunzătoare cumulenelor).
Primul termen** este C_4H_4.
**Mai există posibilitatea ca primul termen să fie de formulă C_3H_2 dar această hidrocarbură nu a fost încă izolată în condiții normale, fapt pentru care ne-am permis a nu lua seama în cazul nostru această ipoteză.

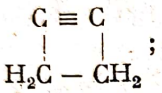
Izomerii acestei hidrocarburi sînt:

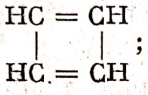
$CH_2 = C = C = CH_2$; $HC \equiv C - CH = CH_2$;

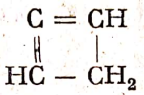


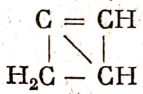












etc.

b) Apa obținută în urma arderii are masa:

$$2a \cdot \frac{y}{2} \cdot 18 = 72a = 144 \text{ deunde (considerînd } y = 4) : a = 2$$

În urma unor calcule simple obținem următoarele rezultate:

— amestecul A_1 va avea:
masa: $44ax + 28ax = 576$ g
compoziția % vol.: 50% CO_2 și 50% CO
compoziția % greut.: 61,111% CO_2 și 38,889% CO
volumul: $2\ ax \cdot 22,4 = 358,4$ l

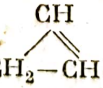
— amestecul C va avea:
masa: 208 g C_4H_4 + 512 g O_2 = 720 g
compoziția % greut.: 28,889% C_4H_4 și 71,111% O_2
compoziția % vol.: 20% C_4H_4 și 80% O_2
volumul: 448 l.

B. Probleme propuse

1. Un amestec gazos (c *n*) conține două substanțe organice din serii diferite. Prima dintre substanțe dă prin ardere cu 616 g dioxid și 270 g apă mai mult decît a doua. Știind că raportul dintre numărul de atomi din molecula primeia și celei de a doua substanțe este 3, ele conținînd doar două specii de atomi în moleculă, să se afle masa, volumul și compoziția (% moli și % greut.) amestecului gazos inițial precum și formulele substanțelor componente.

R: C_2H_2; C_4H_8; 250 g; 112 l; % moli: 20% C_2H_2, 80% C_4H_8; % greut.: 10, 4% C_2H_2 89,6% C_4H_8.

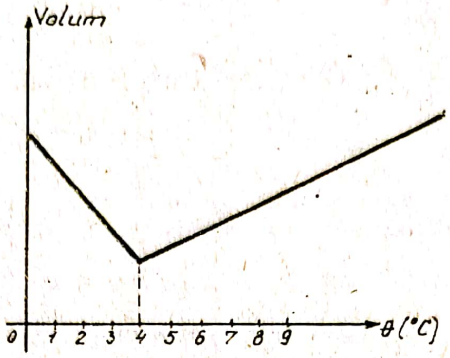
2. Gazul (în c. n) obținut prin arderea a 22,4 l (c. n) hidrocarbură cu aer (rap. vol. $N_2 : O_2 = 4 : 1$) exces de 20%, se trece prin pirogalol soluție alcoolică, volumul gazului rămas fiind cu 0,9317% mai mic decît cel calculat, el conținînd 117,857 g dioxid. Se cere: a) formula hidrocarburii și izomerii corespunzători acesteia: b) volumul și compoziția (% vol. și % greut.) gazului inițial și final și randamentul arderii (arderea se face complet pînă la CO_2).

R: C_3H_4; $HC \equiv C - CH_3$;  ; $CH_2 = 2 = CH_2$; b) 542,398 l gaz inițial; %vol.: 82,956% N_2, 0,4423% C_3H_4; 11,0625% CO_2; 5,899% O_2; % greut.: 74,461% N_2; 0,5696% C_3H_4; 15,672% CO_2; 6,078% O_2; 510,402 l gaz final; % vol.: 87,774% N_2; 0,47% C_3H_4; 11,756% CO_2; % greut.: 82,094% N_2; 0,628% C_3H_4; 17,278% CO_2.

Scanned with OKEN Scanner

PROBLEME PROPUSE PENTRU GIMNAZIU*

G : 6001 a) Ce reprezintă acest grafic? b) Cum variază densitatea? c) Ce face apa dintr-un pahar plin la + 4°C dacă ; 1) încălzim apa? b) răcim apa?



Prof. *D. Crai și Popa V.* Strehaia

G : 6002 Un corp cîntărit cu o balanță cu brațe inegale cîntărește cînd este pus pe un taler 12,5 kg iar cînd este pus pe celălalt taler cîntărește 8 kg. Care este valoarea exactă a masei corpului?

Prof. *D. Crai și Popa V*, Strehaia

G : 6003 Cu ajutorul unui scripete diferențial avînd $r_1 = 15$ cm și $r_2 = 10$ cm, vrem să ridicăm un corp cu masa $m = 60$ kg. Ce forță activă se folosește ($g = 10$N/kg).

Prof. *D. Crai și V. Popa*, Strehaia

G : 6004 Să se determine forța necesară menținerii în echilibru a unui corp cu masa $m =$ 1 kg folosind : a) un scripete fix : b) un scripete mobil ; c) un plan înclinat cu $l = 2$ m și $h = 40$ cm ; d) o pîrghie de 2 m avînd $b_R = 40$ cm ; e) randamentul planului înclinat dacă $F_f = 1$ N ($g = 10$N/kg)

Prof. *D. Crai și Vopa V*, Strehaia

G : 6005 Aveți pe masă următoarele subansamble : stand universal, modul mobil, tijă de 450, tijă crstată, mufă simplă, 2 scripeți, 2 dinamometre de 1 N, sfoară și paralelipipedul din trusă. a) Determinați greutatea paralelipipedului prin 4 metode. b) Ce masă are acesta.

Prof. *D. Crai, V. Popa*, Strehaia

G : 6006 Se știe că asupra unei rigle suspendate într-un cui se exercită două forțe G și N. a) De ce rigla oscilează (se rotește) cînd e scoasă lateral din poziția de echilibru ; b) De ce în poziția de echilibru nu oscilează c) Ați putea spune cînd un corp suspendat este în echlibru.

Prof. *D. Crai și V. Popa*, Strehaia

G : 6007 Mărind cu $d = 8$ cm distanța dintre 2 corpuri punctiforme electrizate, forța de atracție scade de la $F_1 = 9$ mN la $F_2 = 4$ mN. Care este lucru mecanic efectuat pentru această deplasare?

Prof. *D. Crai* și *V. Popa*, Strehaia

G : 6008 O sarcină punctiformă produce în jurul ei un cîmp electric care la o anumită distanță de sarcină are valoarea $E = 1500$ N/C. Știind că în acest punct A potențialul este 300

* Se primesc soluții pînă la 28 iunie

V să se calculeze: a) distanța pînă la sarcina punctiformă; b) mărimea sarcinii; c) cîmpul electric rezultant dacă simetric punctului A se aduce o sarcină egală dar de semn contrar.

Prof. *D. Crai, V. Popa,* Strehaia

G : 6009 Un fulger e determinat de o diferență de potențial $U = 10^7$ V. Știind că sarcina transportată este de 34 C, cîtăgheață s-ar topi dacă energia fulgerului ar fi consumată în întregime pentru aceasta? (căldura latentă specifică de topire pentru gheață este $\lambda_t = 3{,}4 \cdot 10^5$ J/kg

Prof. *D. Crai* și *V. Popa,* Strehaia

G : 6010 O sferă mică cu $m = 1$ g este prinsă la capătul unui fir de mătase aflat între 2 plăci verticale, paralele și aflate la 4 cm una de alta. Sarcina sferei este $q = 4$ nC. Care trebuie să fie diferența de potențial între plăci pentru ca firul, să formeze un unghi $\alpha = 45°$ cu verticala $g = 10$ m/s²).

Prof. *D. Crai* și *V. Popa,* Strehaia

G : 6011 Priviți cele 3 coloane cu rezistivități de la pag 49 din manualul de fizică pentru cls. a VIII-a ediția 1982 și aranjați-le în ordine descrescătoare. Ce concluzie rezultă din această aranjare?

Prof. *D. Crai* și *V. Popa,* Strehaia

G : 6012 Un element chimic X are următoarea configurație electronică: $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$ $3s^2$. Folosind această unică informație determinați: a) numărul atomic: b) numărul de masă, A, știind că este dublul numărului atomic; c) numărul și felul particulelor elementare existente în atomul elementului X; d) poziția elementului C în sistemul periodic; e) caracterul chimic și electrochimic; f) ce fel de ioni formează și procesul de ionizare.

Prof. *Radu Mariana,* Brașov

G : 6013 Fie elementul cu configurația electronică: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3^1s$: și $2s^2 2p^6\,3s^2 3p^4$. Se cere: a) să se identifice cele două elemente; b) așezarea elementelor în sistemul periodic: c) caracterul chimic; d) caracterul electrochimic; e) legătura chimică stabilită între cele două elemente; f) valența elementelor față de oxigen.

Prof. *Marieș Florica,* Somcuța Mare

G : 6014 $48{,}184 \cdot 10^{24}$ atomi de Mg sînt amestecați cu 3.200 g S și încălziți pînă la incandescență. Să se calculeze cantitatea de substanță aflată în exces și cantitatea de produs obținută în urma încălzirii.

Prof. *Marieș Florica,* Somcuța Mare

G : 6015 Peste 400 g soluție de NaOH se adaugă 200 g H_2O. Concentrația soluției devine 20%. Calculați concentrația procentuală a soluției inițiale.

Prof. *Andrei Elvira,* Buzău

G : 6016 Calculați cantitatea de SO_3 care se adaugă peste 1000 g soluție H_2SO_4 55%, dacă concentrația sa devine 60%.

Prof. *Turcu Viorica.* Dr. Tr. Severin

G : 6017 Pentru 50 ml soluție de acid clorhidric cu $\rho = 1{,}047$ g ml și concentrația 10% se adugă 60 ml soluție sodă caustică de concentrație 8% și $\rho = 1{,}109$ g ml. Să se stabilească caracterul soluției finale și ce substanță este în exces.

Prof. *Panfuru Rozina,* Alexandria

G : 6018 Reacționează total o soluție (S) de HCl cu 44,8 m^3NH_3. Soluția (S) de HCl s-a preparat prin amestecarea a 100 kg soluție HCl 33% cu o soluție (S_1) de concentrație 20%.

Determinați masa de soluție S_1 și concentrația procentuală a soluției S,

Prof. *Cojocaru Lia,* București,

G : 6019 Cantitatea de NaCl rezultată în urma arderii a 2,5 moli de Na în Cl_2 se dizolvă în apă obținindu-se o soluție de concentrația de 25 %. Calculați cantitatea de apă necesară pentru obținerea soluției respective.

Prof. *Goșu Elisabeta*, București

G : 6020 Calculați procentul de oxid de aluminiu din hidroxidul d aluminiu.

Prof. *Moraru Mihail*, Bușteni

G : 6021 Un carbonat bivalent se caracterizză prin raportul masic 5/3/12. Să se determine natura carbonului și să se arate ce tipuri de săruri se formează la tratrea acestuia cu toți acizii tari cunoscuți.

Elev, *Dincă Octavian*, București

G : 6022 O probă de 10,04 g soluție de acid sulfuric ce este impurificată cu NaOH reacționează cu 10 g soluție de $BaCl_2$ de concentrație 10,4 %. Dacă aceeași probă de soluție impurificată reacționează cu 3,6 g soluție NaOH 10 % să se determine : a) concentrația soluției inițiale de H_2S_4O (fără impurități) ; b) concentrația soluției impurificate.

Prof. *Cojocaru Lia*, București

G : 6023 2,4 grame metal reacționează cu 1 l soluție de HNO_3 0,1 *m*. Se cere. a) se identifice metalul știind că în reacția respectivă azotul trece în starea de oxidare + 2 ; b) egalați ecuația reacției chimice.

Prof. *Mocanu Lucia*, Slatina

G : 6024 Să se calculeze cantitatea de fosfor obținută din 540 kg fosfat tricalic știind că randamentul reacției este de 80 %.

Elevă, *Bălțoi Rodica*, Băilești

G : 6025 Calculați volumele de dioxid de carbon și monoxid de azot degajate în reacția carbonului cu 500 g acid azotic de concentrație 63 %.

Elevă *Szenyes Hortenzia*, Tg. Mureș

G : 6026 O masă *m* de C arde în 2240 l aer, rezultînd gazul A Calculați : 1) masa probei de carbon de puritate 80 % introdusă în reacție ; b) volumul de gaz A, rezultat, dacă randamentul reacției este 90 %. (Aerul conține 20 % O_2, în procente de volum)

Prof. *Ene Cioacă*, Moșoaia

G : 6027 a) Ce cantitate de carbon se oxidează la cald sub influența a 19,6 g acid sulfuric. b) Considerînd că aceeași cantitate de carbon este oxidată de acidul azotic, calculați volumul de CO_2 rezultat.

Prof. *Suciu Viorel*, Gîrda de Sus

G : 6028 Pornind de la o tonă de calcar de puritate 80 % se obține prin ardere un gaz care este redus apoi cu carbonul rezultînd un alt gaz. Calculați cantitatea de Fe care se poate obține dacă se reduce Fe_2O_3 cu gazul obținut în ultima reacție.

Prof. *Scînteie Maria*, Stulpicani

G : 6029 Calculați cantitatea de H_2SO_4 care poate fi oxidată de cărbune cu un procent de 75 % carbon, indicînd procesul redox.

Prof. *Popa Maria*, Stulpicani

G : 6030 Dacă se introduce o placă de Al într-o soluție de $MeNO_3$ masa plăcii crește cu 0,33g. Să se identifice natura metalului Me, știind că reacționează 0,36 din acest metal.

Elev, *Frînculescu Ciprian*, București

Scanned with OKEN Scanner

G : 6031 Se dizolvă a g piatră vînătă și se formează 300 g soluție. Dacă se introduce un cui de fier în această soluție, se constată că masa acestuia a crescut cu 0,3 g. Știind că masa de cupru reacționat este a/5 grame să se determine concentrația procentuală a soluției inițiale.

Elev *Bandi Ladislau*, București

G : 6032 O bucată paralelipipedică de Na cu dimensunile 2,3 și 4 cm ($\rho = 0{,}97$ g cm^3) cade într-un vas ce conține 150 cm^3 H_2O. Se cere : a) concentrația soluției obținute ; b) cantitate de $HClO_3$ cu 10 % impurități necesară obținerii Cl_2 care să reacționeze total cu gazul rezultat.

G : 6033 6 g amalgam de sodiu (aliaj Na—Hg) în prezența apei generează o solutie alcalină care se neutralizează cu 10 g soluție H_2SO_4 de concentrație 49 %. Să se calculeze procentul de sodiu din amalgam și numărul de moli de apă, necesară reacției

Prof. *Barbu Anica*, București

PROBLEME PROPUSE PENTRU LICEU*

L : 7853 Din același loc se aruncă vertical de jos în sus cu aceeași viteză inițială, două puncte materiale la un interval de timp Δt unul de altul. Să se determine expresia distanței dintre cele două puncte materiale la un moment dat și viteza relativă a unuia în raport cu celălalt. Care va fi distanța dintre cele două puncte materiale în momentul cînd primul a ajuns la înălțimea maximă ? Dar în momentul cînd cel de-al doilea a ajuns la înălțimea maximă ? (Se neglijează rezistența aerului).

Prof. *Micu Emilian*, Brăila

L : 7854 Din același loc se lasă să cadă liber, două puncte materiale la un interval de timp Δt unul după altul, Să se determine expresia distanței dintre cele două puncte materiale la un moment dat și viteza relativă a primului în raport cu cel de-al doilea. (Se neglijzează rezistența aerului).

Prof. *Micu Emilian*, Brăila

L : 7855 Două puncte materiale sînt lăsate să cadă liber din același loc la un interval de timp Δt unul după altul. Care va fi distanța dintre cele două puncte materiale după încă un interval de timp Δt. Să se generalizeze apoi rezultatul după intervale de timp Δt. (Se neglijează rezistența aerului).

Prof. *Micu Emilian*. Brăila

L : 7856 Un automobil de masă $m = 10^3$kg, demarează folosind aceeași putere. La un moment dat viteza automobilului este $v_1 = 6$ m/s, iar accelerația este $a_1 = 2$ m/s^2. După un timp $t = 10$ s viteza automobilului devine $v_2 = 18$ m/s, iar accelerația $a_2 = 0{,}4$ m/s^2. Să se determine lucrul mecanic efectuat de automobil în acest timp.

Prof. *Micu Emilian*, Brăila

L : 7857 Un automobil demarează dezvoltînd puterea maximă. În momentul cînd are viteza $v_1 = 6$ m/s, are accelerația $a_1 = 2$ m/s^2, iar în mometul cînd atinge viteza $v_2 = 18$ m/s, accelerația automobilului este $a_2 = 0{,}4$ m/s^2. Să se determine viteza maximă pe care o poate atinge automobilul.

Prof. *Micu Emilian*, Brăila

---

* Se primesc soluții pînă la 28 iunie,

Scanned with OKEN Scanner

L : 7858 Un recipient format din două compartimente de volum $V_1 = 0{,}12$ m³ și $V_2 = 0{,}18$ m³, legate printr-o conductă de volum neglijabil, conține 30 moli de gaz ideal monoatomic, la temperaturile $T_1 = 300$ K, respectiv $T_2 = 400$ K. Recipientul este încălzit astfel încît gazul preia căldura $Q = 40$ kJ iar temperatura, în ambele compartimente, se ridică la valoarea T. Să se afle : a) cantitatea de gaz care migrează dintr-un compartiment în celălalt, cu ocazia încălzirii, b) temperatura finală a gazului T.

Ing. *Emil Cocoș*, Constanța

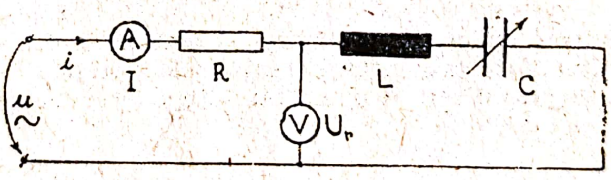
L : 7859 Un cilindru orizontal, închis la ambele capete, avînd lungimea $l = 1{,}6$ m și secțiunea $S = 50$ cm², este împărțit în două compartimente egale, cu ajutorul unui piston termoizolant, care se poate mișca fără frecări. În ambele compartimente se află același gaz, la aceeași presiune, $p = 2 \cdot 10^5$ N/m² temperatură, $t = 27°C$. Gazul din primul compartiment este încălzit la temperatură, $t' = 127°C$. Să se afle : a) cîți moli de gaz cu aceeași temperatură t' trebuie adăugați în cel de al doilea compartiment, pentru ca pistonul să nu-și schimbe poziția ? b) la ce temperatură va ajunge gazul din cel de-al doilea compartiment în cazul menționat ?

Ing. *Emil Cocoș*, Constanța

L : 7860 Într-un cilindru de masă $m_1 = 15$ kg, așezat vertical, se află $\nu = 0{,}2$ mol de gaz ideal monoatomic, închis și presat de un piston cu grosimea de 5 mm și masa $m_2 = 5$ kg. Sistemul este încălzit uniform pînă cînd volumul gazului se dublează, folosind un arzător cu randamentul $\eta = 25\%$. Știind că s-au consumat 250 g combustibil, cu puterea calorică $q = 4800 \cdot 10^4$ kg, să se afle : a) cursa pistonului, în acest proces ; b) lucrul mecanic efectuat de gaz ; c) temperatura finală a sistemului. Cilindru și pistonul sînt din oțel cu densitatea $\rho = 7{,}8$ kg/dm³ și căldura specifică $c = 500$ J/kg·K. Se cunosc : $p_0 = 101{,}3$ kPa ; $g = 10$ m/s² ; $R = 8{,}31 \cdot 10^3$ J/mol.K.

Ing. *Emil Cocoș*, Constanța

L : 7861 Uu circuit serie *RL C* are schema din figură. Tensiunea alternativă sinusoidală aplicată la bornele circuitului are valoarea efectivă $U = 220$ V și frecvența $\nu = 50$ Hz. Se cunoaște $R = 50\ \Omega$. Condensatorul este astfel reglat încît puterea reactivă a circuitului capătă valoarea maximă posibilă iar factorul de calitate al circuitului este, în acest caz, $Q = \sqrt{6}$. Se cer : a) valoarea puterii active (maxime) a circuitului ; b) defazajul φ dintre tensiunea u și curentul i ; c) valorile L și C ; d) indicațiile aparatelor din schemă ; e) diagrama fazorială a curenților și tensiunilor.



Ing. *Emil Cocoș*, Constanța

L : 7862 Un ion pozitiv pătrunde cu viteza $v = 500$ m/s într-un cîmp magnetic omogen $B = \pi \cdot 10^{-3}$ T, sub unghiul $\alpha_p = 45°$ față de liniile cîmpului. După intervalul de timp $\tau = 0{,}6$ ms, prin același loc pătrunde un ion negativ, cu aceeași viteză însă sub unghiul $\alpha_n = 30°$ față de liniile cîmpului. Masele celor doi ioni sînt egale ($m_p = m_n = 4{,}8 \cdot 10^{-26}$ kg) de asemenea valorile sarcinilor lor electrice ($|q_p| = |q_n| = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C) a) Care va fi distanța dintre cei doi ioni după 1,2 ms de la pătrunderea în cîmp a primului ion ? b) după cît timp cei doi ioni se vor afla în același plan perpendicular pe $\vec{B}$?

Ing. *Em. Cocoș*, Constanța

L : 7863 Să se arate în ce condiții, cu o rezistență R, o inductanță L și o capacitate C diferite de zero putem realiza un circuit serie sau un circuit derivație, care să prezinte aceeași impedanță echivalentă, la aceeași frecvență.

Ing. *Em. Cocoș*, Constanța

Scanned with OKEN Scanner

L : 7864 Un condensator plan (dielectric vid), încărcat sub tensiunea $U = 1$ V, se descarcă în intervalul de timp $\tau = 6{,}92 \cdot 10^{-5}$ s sub un curent constant $I = 0{,}173$ A. În momentul începerii descărcării, un ion pozitiv pleacă de pe placa pozitivă, cu viteza inițială zero și se deplasează sub acțiunea cîmpului electric, ajungînd la placa opusă exact la sfîrșitul descărcării. Să se determine : a) capacitatea condensatorului ; b) distanța dintre plăci și suprafața acestora ; c) viteză finală a ionului. Se cunosc : masa particulei, $m = 2{,}56 \cdot 10^{-26}$ kg și sarcina lui electrică $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C.

Ing. *Em. Cocoș*, Constanța

L : 7865 Fie alcanii cu formulele moleculare : C_4H_{10} ; C_5H_{12} ; C_6H_{14} ; C_7H_{16} ; C_8H_{18} ; C_9H_{20} a) Precizați care dintre aceste hidrocarburi prezintă un izomer care să nu dea o reacție de dehidrogenare în urma căreia să rezulte un compus aciclic. Găsiți formula generală a alcanilor care prezintă un astfel de izomeri b) Unii din izomerii cu proprietatea de la punctul a), pot fi obținuți prin sinteză Würtz dintr-un singur derivat monohalogenat.

Indicați care din izomerii hidrocarburilor menționate pot fi obținut astfel. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice. Găsiți formula generală a alcanilor ce au proprietatea de la punctul a) și pot fi obținuți printr-o astfel de viteză Würtz.

Dr. *Budrugeac Petre*, București

L : 7866 Să se determine alcanul care printr-o reacție de dehidrogenare la alchena corespunzătoare dă un amestecs gazos cu densitatea 1,355 g/l. Conversia alcanuului este de 45 %

Ing. *Ivana Tiberiu*, Pitești

L : 7867 Se arde un amestec echimolar format dintr-un alcan și o alchenă. Raportul dintre volumele de aer consumate pentru arderea alchenei și respectiv a alcanului este k. Să se determine cele două hidrocarburilor, știind că au mai puțin de 10 atomi de carbon în moleculă, care k este un număr par mai mic decît 10

Prof. *Florin Georgescu*, Cîmpulung Muscel

L : 7868 Prin arderea completă a 1240 g amestec de benzen și toluen rezultă 2128 l CO_2 Să se calculeze : a) compoziția în grame a amestecului celor două hidrocarburi ; b) volumul de aer necesar arderii lor ; c) densitatea și densitatea față de aer, a amestecului gazos rezultat în urma arderii.

Prof. *Paraschiv Viorel*, Băile Govora

L : 7869 Un derivat halogenat are masa moleculară 204, iar prin mineralizare formează un precipitat galben. Se cere : a) identificarea derivatului halogenat ; g) obținerea derivatului halogenat folosind ca materii prime numai substanțe anorganice.

Prof. *Mocanu Lucica*, Slatina

L : 7870 a) Calculați efectul termic produs la dizolvarea a 14,5 KI în apă la 25°C, cunoscînd că se obține o soluție de concentrație 4,37 % b) Dacă soluția rezultată are o căldură specifică de 1,2 cal/g grd, determinați temperatura acesteia. Se dă $\Delta S_S^{25\,°C} = 4{,}91$ kcal/mol KI dizolvat în n moli H_2O unde $n \geq 200$.

Ing. *Vasile Daniela*, Ploiești

L : 7871 Pentru reacția de esterificare dintre un acid carboxilic și un alcool se lucrează cu cantități echimoleculare de acid și alcool. Știind că constanta de echilibru are valoarea 4, să se determine randamentul în acid.

Prof. *Muciuciora Elisabeta*, Tg. Jiu

L : 7872 Se dă o reacție de ordinul I, $A \rightarrow B$. Valorile constantei de reacție pentru această reacție sînt următoarele

$4{,}5 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ 30°C

$6 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ la 70°C. Să se calculeze valoarea derivatei $\left(\frac{dk}{dt}\right)$ la 50°C.

Ing. *Orprișan Rodica*, București

L : 7873 Timpul de înjumătățire pentru o reacție chimică reprezintă timpul în care concentrația inițială a reactantului se reduce la jumătate. Să se arate că pentru reacțiile de ordinul I timpul de înjumătățire este constant și nu depinde de concentrația inițială

Prof. *Gogu Eugen*, Tulcea

L : 7874 Reacția de hidroliză a acetatului de propil cu hidroxid de sodiu la 20°C este de ordinul II. Pornind de la concentrații egale de ester și bază, după 40 de minute concentrația a scăzut la $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Dacă viteza reacției după 40 minute a fost de $16{,}92 \cdot 10^{-6}$ mol/l min, să se calculeze concentrația inițială a reactanților și viteza inițială a reacției.

Prof. *Giurgumescu Adriana*, Dr. Tr. Severin.

L : 7875 Se tratează 770 kg CCl_4 cu o cantitate stoechiometrică necesară de HF pentru fabricarea freonului. Știind că amestecul lichid rezultat în urma reacției conține 2% CCl_4, iar randamentul de izolare al freonului este 95% să se determine : a) cantitatea de freon obținută b) conversia

Prof. *Muciuctora Elisabeta* Tg. Jiu

L : 7876 Densitatea vaporilor unui substanțe gazoase A în raport cu aerul este 1,5225. Un volum de 20 ml (t—27°C) supus combustiei formează 0,07154 g Cl_2 și 0,02926 g H_2O. Determinați substanțele notate cu litere din schema de mai jos :

$$A \xrightarrow{HCN} B \xrightarrow[-H_2O]{} C \xrightarrow{\text{polimerizare}} D$$

$$E \xrightarrow{HCN} F \xrightarrow[-H_2O]{} C$$

$$G \xrightarrow{NH_4OH} H \xrightarrow{-H_2O} C$$

Prof. *Cojocaru Lia*, București

L : 7877 Procedeul care stă la baza fabricării p, p'-dicolordifenil-triclor-etanului (DDT), unul din cele mai larg utilizate insecticide, cuprinde două reacții succesive : clor benzen + aldehida triclor acetică $\xrightarrow{H_2SO_4}$ B $\xrightarrow[+C_6H_5Cl]{H_2SO_4}$ DDT. Se cere : a) simbolizarea efectelor electronice la clorbenzen și la aldehidă triclor-acetică ; b) scrierea ecuațiilor reacțiilor chimice și a mecanismului reacției nucleofile ; c) explicarea cauzelor formării a trei izomeri, în cursul sintezei, aflați în proporțiile : 65—75%,p,p'-diclordifenil-tricolor etan ; 19—21% o,p'-diclor difenil triclor-etan și 0,1—1%— diclor-difenil-triclor-etan.

Ing. *Șerban Florița* Timișoara